

**Anwendung abbaubarer Polymer-Azo-
Initiatoren in der Synthese von
Blockcopolymeren, Gradientcopolymeren und
nanoskaligen Latices**

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.- Chem. Norman Grabe

aus

Bad Langensalza

Marburg/Lahn 2010

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 04. 11. 2010
angenommen.

Erstgutachterin: PD Dr. habil. Seema Agarwal

Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 30. 11. 2010

*„Nur wenige wissen, wie viel man wissen muss,
um zu wissen, wie wenig man weiß.“*

Werner Heisenberg

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	III
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2 MOTIVATION	2
2.1 SYNTHESE EINES BIOABBAUBAREN, TRANSPARENTEN UND STABILEN WERKSTOFFES	2
3 KONZEPT	4
3.1 KLASSISCHE SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN - LEBENDE POLYMERISATION	4
3.2 POLYMER-AZO-INITIATOREN - ZUGANG ÜBER FREIE RADIKALISCHE POLYMERISATION.....	5
4 THEORETISCHER HINTERGRUND	9
4.1 POLYMERISATIONSTECHNIKEN	9
4.1.1 <i>Freie radikalische Polymerisation</i>	<i>9</i>
4.1.2 <i>Kontrollierte radikalische Polymerisation</i>	<i>10</i>
4.1.3 <i>Ringöffnende Polymerisation</i>	<i>12</i>
4.2 NICHT BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERE	13
4.2.1 <i>Polymethylmethacrylat (PMMA) – Synthese und Eigenschaften</i>	<i>13</i>
4.2.2 <i>Polyethylen (LDPE/HDPE) – Synthese und Eigenschaften</i>	<i>14</i>
4.3 BIOABBAUBARE POLYMERE	14
4.3.1 <i>Polycaprolacton (PCL) – Synthese und Eigenschaften</i>	<i>14</i>
4.3.2 <i>Verzweigtes Polycaprolacton (PMDO) – Synthese und Eigenschaften.....</i>	<i>15</i>
4.4 BLOCKCOPOLYMERE.....	15
4.4.1 <i>Allgemeine Übersicht Copolymere.....</i>	<i>15</i>
4.4.2 <i>Etablierte Blockcopolymersynthesen - lebende Polymerisation.....</i>	<i>18</i>
4.4.3 <i>Morphologie von Blockcopolymeren- resultierende Eigenschaften.....</i>	<i>20</i>
4.5 POLYMER-AZO-INITIATOREN	21
4.5.1 <i>Synthese ausgehend von AIBN.....</i>	<i>21</i>
4.5.2 <i>Synthese ausgehend von Azo-bis(cyanopentansäure)</i>	<i>22</i>
4.5.3 <i>Weitere Methoden zur Herstellung von Makro Initiatoren</i>	<i>23</i>
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION POLYMERE-AZO-INITIATOREN	25
5.1 VORVERSUCHE MIT POLYSTYROL-AZO-INITIATOREN.....	25
5.1.1 <i>Synthese von Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid).....</i>	<i>25</i>
5.1.2 <i>Synthese von α-hydroxy-Polystyrol (PS-OH) über anionische Polymerisation</i>	<i>27</i>
5.1.3 <i>Umsetzung zum Polystyrol-Azo-Initiator.</i>	<i>27</i>
5.1.4 <i>Zusammenfassung Polystyrol-Azo-Initiatoren</i>	<i>30</i>
5.2 PCL-AZO-INITIATOREN	31
5.2.1 <i>Synthese von α,ω-Polycaprolactondiolen (HO-PCL-OH) über ringöffnende Polymerisation.....</i>	<i>31</i>
5.2.2 <i>Umsetzung zum PCL-Azo-Initiator.....</i>	<i>35</i>
5.3 PMMA-PCL BLOCKCOPOLYMERE AUS PCL-AZO-INITIATOREN.....	45
5.3.1 <i>Synthese der PMMA-b-PCL-Blockcopolymere</i>	<i>46</i>
5.3.2 <i>Physikalische Eigenschaften der Blockcopolymere</i>	<i>55</i>
5.3.3 <i>Thermodynamische Charakterisierung der Blockcopolymere</i>	<i>64</i>
5.3.4 <i>Kristallisationskinetik (Sphärolithwachstum)</i>	<i>75</i>
5.4 PMMA-PCL GRADIENT-COPOLYMERE AUS PCL-AZO-INITIATOREN	78
5.4.1 <i>Synthese der (PMMA-co-PMDO)-PCL-(PMMA-co-PMDO) Gradient-Copolymere.....</i>	<i>79</i>
5.4.2 <i>Eigenschaften der Gradient-Copolymere.....</i>	<i>84</i>
5.4.3 <i>Hydrolyse der Gradient-Copolymere</i>	<i>86</i>
5.4.4 <i>Mechanische Eigenschaften der Gradient-Copolymere.....</i>	<i>89</i>

5.5	MINIEMULSIONSPOLYMERISATION MIT PCL-AZO-INITIATOREN.....	95
5.5.1	Durchführung der Miniemulsionspolymerisation	95
5.5.2	Charakterisierung der Dispersion.....	96
5.5.3	Molekulare Charakterisierung der Blockcopolymere	100
5.5.4	Hydrolyse der Blockcopolymer-Partikel	104
5.5.5	Funktionalisierbare Partikel über Miniemulsionspolymerisation.....	109
6	ZUSAMMENFASSUNG.....	114
7	CONCLUSION	116
8	AUSBLICK	117
9	EXPERIMENTELLER TEIL	118
9.1	VERWENDETE LÖSUNGSMITTEL UND CHEMIKALIEN.....	118
9.2	CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN	119
9.3	SYNTHESE VON AZO-BIS-(CYANOPENTANSÄURECHLORID).....	122
9.4	SYNTHESE DER POLYSTYROL MAKRO-AZO-INITIATOREN	122
9.4.1	Synthese von PS-OH über anionische Polymerisation	122
9.4.2	Kondensation von PS-OH mit Azo-bis(Cyanopentansäurechlorid)	123
9.5	POLYCAPROLACTON MAKRO-AZO-INITIATOREN.....	124
9.5.1	Synthese von HO-PCL-OH über Ringöffnende Polymerisation	124
9.5.2	Umsetzung der Polycaprolacton-diole zum PCL-AZO- Initiator	126
9.5.3	Frei radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat mit den Polymer-Azo-Initiatoren.	128
9.5.4	Frei radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat und 2-Methylen-1,3-Dioxepan durch Polycaprolacton-Azo-Initiatoren.....	134
9.5.5	Miniemulsionspolymerisation mit Polymer-Azo-Initiatoren	137
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	141
11	DANKSAGUNG	144

Abkürzungsverzeichnis

(b)s	(breites) Singulett (NMR)
(FT)IR	(Fourier-Transformations)-Infrarot-Spektroskopie
^{13}C -NMR	Kohlenstoff-Kernresonanzspektroskopie
^1H -NMR	Protonen-Kernresonanzspektroskopie
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Äq.	Äquivalente
ATRP	radikalische Atomtransferpolymerisation (<i>Atom Transfer Radical Polymerisation</i>)
Bez.	Bezeichnung
c	Konzentration
d	Dublett (NMR)
Da	Dalton, atomare Masseneinheit
DCM	Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differentialkalorimetrie (<i>Differential Scanning Calorimetrie</i>)
et al.	et alii
EtOH	Ethanol
f	Frequenz
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
J	Kopplungskonstante
kat.	katalytisch
Kat.	Katalysator
m	Masse
M	molare Masse
m	Multiplett (NMR)
MA	Methylacrylat
MeOH	Methanol
MDO	2-Methylen-1,3-dioxepan
MMA	Methylmethacrylat
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
$M_{n, theor.}$	theoretisches Zahlenmittel des Molekulargewichts
mol	Mol
mol%	prozentualer Stoffmengenanteil

M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
n_D	Brechungsindex
n.b.	nicht bestimmt
NMR	magnetischen Kernresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonanz</i>)
PMDETA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
PCI	Polycaprolacton
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMDO	Polycaprolacton, aus Polymerisation von MDO
PS	Polystyrol
P_n	Polymerisationsgrad
ppm	Teile pro Million (<i>parts per million</i>)
q	Quartett (NMR)
REM	Rasterelektronenmikroskop
T	Temperatur
T	Transmission
t	Triplett (NMR)
t	Zeit
$T_{5\%}$	5%-iger Abbau (Thermogravimetrie)
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie (<i>Thermogravimetric Analysis</i>)
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelztemperatur
T_s	Siedepunkt
Vis	sichtbarer Bereich des elektromagnetischen Spektrums
δ	chemische Verschiebung (NMR)
ϵ	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge

1 Einleitung und Zielsetzung

Bioabbaubare Polymere sind ein stetig wachsendes Feld aktueller Forschung. Ziel ist die Substitution bereits vorhandener Polymere wie z.B. Polystyrol, Polyethylen oder Polymethylmethacrylat durch abbaubare Polymere, um das Problem der Umweltbelastung zu vermeiden. Damit diese Strategie zum Erfolg führt, müssen die gewählten Polymere zwei grundsätzliche Bedingungen erfüllen. Erstens müssen die jeweiligen Eigenschaften wie mechanische Stabilität, Transparenz und auch Langlebigkeit mindestens denen der etablierten Polymeren entsprechen. Eine Verwendung bestehender Produktionsanlagen bietet zudem einen Kostenvorteil. Zusätzlich muss eine Möglichkeit der Abbaubarkeit gegeben sein. Diese Bedingung wird z.B. von Polyestern und auch Polyisopren erfüllt. Dabei ist bei Polyestern der hydrolytische Abbau sowohl im alkalischen Medium als auch der säurekatalysierte Abbau denkbar. Polyisopren hingegen wird stufenweise über Oxidation der Doppelbindung abgebaut. Zusätzlich können im Bereich des mikrobiellen Abbaus weitere Mechanismen diskutiert werden.

Alle genannten Wege führen zu dem gewünschten und essentiellen Abbau der Polymerhauptkette. Dieser ist nötig, damit die entstehenden Abbauprodukte metabolisiert und damit wieder dem Stoffkreislauf zugeführt werden können.

Im Gegensatz dazu sind Polymere, welche aus vinyllischen Monomeren synthetisiert wurden unter normalen Umweltbedingungen nicht abbaubar. Ihr Kettenrückgrat besteht aus einer Kohlenstoffkette, zu deren Spaltung deutlich höhere Energien nötig sind.

Aufgabe dieser Arbeit war der Einsatz von abbaubaren Polymer-Azo-Initiatoren in der Synthese von Copolymeren und in der Miniemulsionspolymerisation.

2 Motivation

Zwei sehr weit verbreitete Polymere sind Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polycaprolacton (PCL). Das PMMA (Plexiglas®) ist gekennzeichnet durch eine hohe Transparenz, gute Kratzfestigkeit und einfacher Verarbeitung. Es wird daher in der Architektur als Verglasung und zur Herstellung von Leuchten im Automobilbereich verwendet. Ein Nachteil ist die Entsorgung nach dem Gebrauch, da es nicht biologisch abbaubar ist.

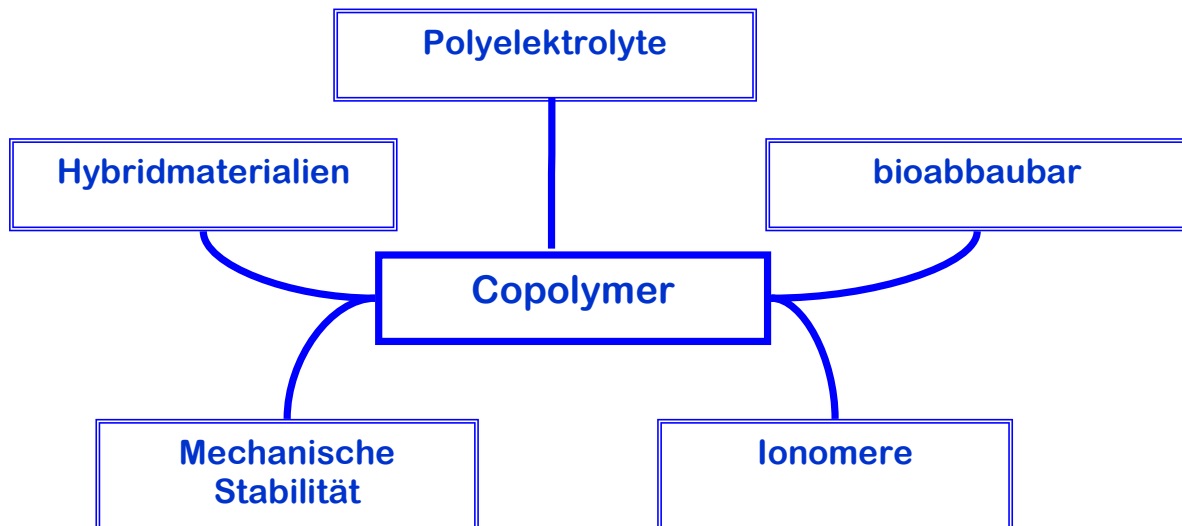
Polycaprolacton dagegen ist teilkristallin mit einem Schmelzpunkt von ca. 60 °C und eine Erweichungstemperatur von ca. -60 °C. Verwendet wird es einerseits als Verpackungsmaterial, wobei die Gebrauchstemperatur durch den Schmelzpunkt begrenzt wird. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Medizin. PCL ist nicht toxisch und kann aufgrund der biologischen Abbaubarkeit gezielt einen Wirkstoff über einen definierten Zeitraum freisetzen.

2.1 Synthese eines bioabbaubaren, transparenten und stabilen Werkstoffes

Durch Kombination von Polycaprolacton und Polymethylmethacrylat sollte ein transparenter, kratzfester Werkstoff, ähnlich dem Plexiglas erhalten werden, welcher zusätzlich bioabbaubar ist.

Ein einfaches Mischen beider Polymere, und damit die Bildung eines Blends führt nicht zu dem gewünschten Ziel. Die mechanischen Eigenschaften sind stark limitiert und das zugefügte PMMA ist weiterhin nicht biologisch abbaubar.

Um die vielfältigen Anforderungen an polymere Werkstoffe zu erfüllen, ist es daher sinnvoll Copolymere zu verwenden, da hier die Eigenschaften der jeweiligen Homopolymere in verschiedenster Weise vereint werden können. Im folgenden Schema sind beispielhaft einige mögliche Eigenschaftskombinationen von Copolymeren zusammengefasst.



Die gewünschte Eigenschaftskombination besteht aus vollständiger biologischer Abbaubarkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz und mechanischer Stabilität. Ein solches Material kann im Bereich der Verpackungen eingesetzt werden und so empfindliche Produkte schützen. Anschließend sind keine aufwändigen Recyclingschritte nötig, da das Polymer direkt kompostiert werden kann.

Ebenfalls erweitern sich die Anwendungsfelder im medizinischen Bereich gegenüber reinem Polycaprolacton. Durch gezielte Steuerung der Zusammensetzung kann die Stabilität der Implantate eingestellt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Abbaugeschwindigkeit zu beeinflussen oder ganz neue Funktionen über die Auswahl anderer Comonomere einzubinden.

3 Konzept

Die gemeinsame Polymerisation von zwei oder mehreren Monomeren zu einem Makromolekül, welches die beteiligten Monomere als Grundbausteine enthält, wird als Copolymerisation bezeichnet. Da jedoch PMMA über vinyliche Polymerisation von Methylmethacrylat und Polycaprolacton über metallkatalysierte Ringöffnungs-polymerisation von ϵ -Caprolacton hergestellt wird, ist eine gemeinsame Polymerisation von beiden Monomeren in einem Schritt nicht möglich.

Daher ist es unumgänglich die Polymerisation in zwei Stufen durchzuführen. In einem ersten Schritt wird das erste Monomer polymerisiert. Nach einer eventuell nötigen Umfunktionalisierung kann in einer zweiten Stufe das andere Monomer anpolymerisiert werden.^[1] Eine weitere Möglichkeit ist die Verknüpfung einzeln hergestellter Polymerketten mittels „reaktive Blending“.^[2] Dazu werden beide Polymere in Gegenwart eines Katalysators vermischt und erhitzt. Es finden nun Kettenspaltungen und Neuverknüpfungen zwischen den jeweiligen Polymeren statt. Hierbei besteht jedoch immer das Risiko des Kettenabbaus aufgrund der benötigten drastischen Bedingungen. Dieses Konzept wird hauptsächlich für Polyester und Polyamide verwandt. Es lässt sich kaum auf Polymere mit Kohlenstoffrückgrat übertragen, da diese zu stabil sind.

3.1 *Klassische Synthese von Blockcopolymeren - lebende Polymerisation*

Vielfältige Ergebnisse in der Synthese von Blockcopolymeren wurden über die lebende Polymerisation erzielt.

Beispielsweise wurde von Hirao et. al. durch sequenzielle anionische Polymerisation und anschließende Kopplung die Synthese von (Polystyrol-b-Polymethylmethacrylat)-Multiblockcopolymeren beschrieben.^[3] Auch eine Kombination von anionischer Polymerisation, gefolgt von einer kontrollierten radikalischen Polymerisation, wurde erfolgreich zur Synthese komplexer Blockcopolymerstrukturen eingesetzt.^[4]

Diese Methoden haben jedoch gemeinsam den Nachteil, dass hohe Anforderungen an die Reinheit der Edukte gestellt werden. Bereits kleine Spuren von Sauerstoff, Wasser oder andere Verunreinigungen können die Reaktivität der „lebenden“ Kettenenden herabsetzen oder diese dauerhaft inaktivieren.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, einen Zugang zu beliebigen Blockcopolymerstrukturen über die freie radikalische Polymerisation zu ermöglichen. Diese ist deutlich toleranter gegenüber Verunreinigungen und kann wie im Falle der Emulsionspolymerisation auch in Wasser durchgeführt werden.^[5]

3.2 Polymer-Azo-Initiatoren - Zugang über freie radikalische Polymerisation

Bei der freien radikalischen Polymerisation wird im ersten Reaktionsschritt ein Initiatormolekül gespalten und es entstehen zwei freie Radikale. Diese addieren in einem zweiten Reaktionsschritt an ein Monomermolekül und starten das Kettenwachstum. Das ursprüngliche Initiatorfragment bleibt dabei als erstes Kettensegment erhalten. Verwendet man anstatt eines niedermolekularen Initiators ein Polymer mit einer labilen Azogruppe in der Hauptkette, dann laufen die gleichen Reaktionen ab. Erst findet der Initiatorzerfall und anschließend der Kettenstart statt. Da das initiiierende Radikal jedoch am Ende einer Polymerkette lokalisiert war, wird dieses Polymer dauerhaft an die neu wachsende Kette gebunden. In dem folgenden Schema wird dieses Konzept grafisch dargestellt.

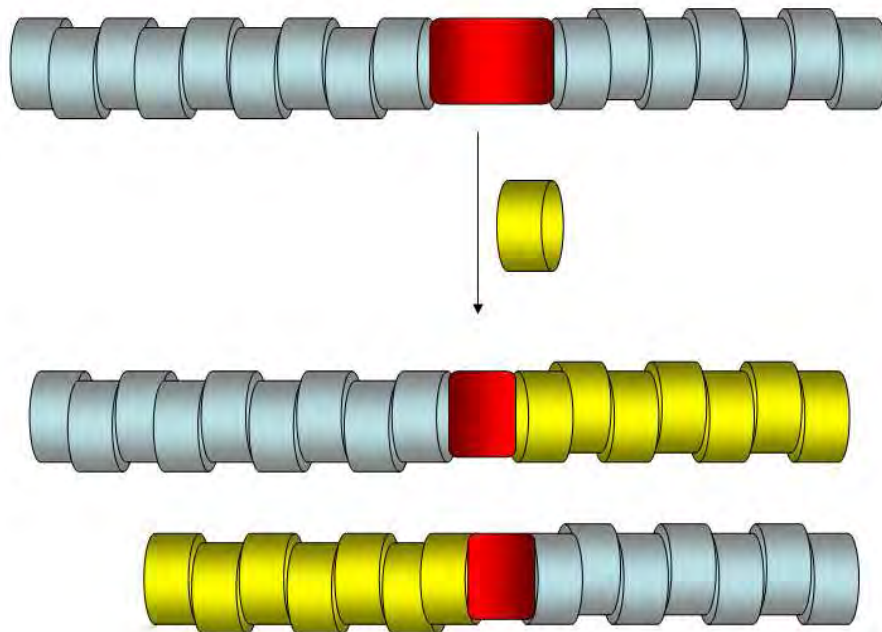


Abbildung 1: Reaktionsschema Polymer-Azo-Initiatoren Typ 1, blau Polymer A, rot labile Azo-Gruppe, gelb Polymer B.

Wie in der Abbildung 1 dargestellt führt die Verwendung eines Polymer-Azo-Initiators mit nur einer Azogruppe in der Polymerhauptkette nach Reaktion mit einem weiteren Monomer zur Bildung eines Diblockcopolymers. Diese Initiatoren werden in der folgenden Arbeit als Polymer-Azo-Initiatoren Typ 1 bezeichnet.

Alternativ kann man sich auch einen Polymer-Azo-Initiator mit mehreren spaltbaren Gruppen vorstellen. Diese zerfallen dann nacheinander und starten dann jeweils eine neue

Polymerisation. Die Reaktion eines solchen Polymer-Azo-Initiatoren Typ 2 wird in dem folgenden Schema dargestellt.

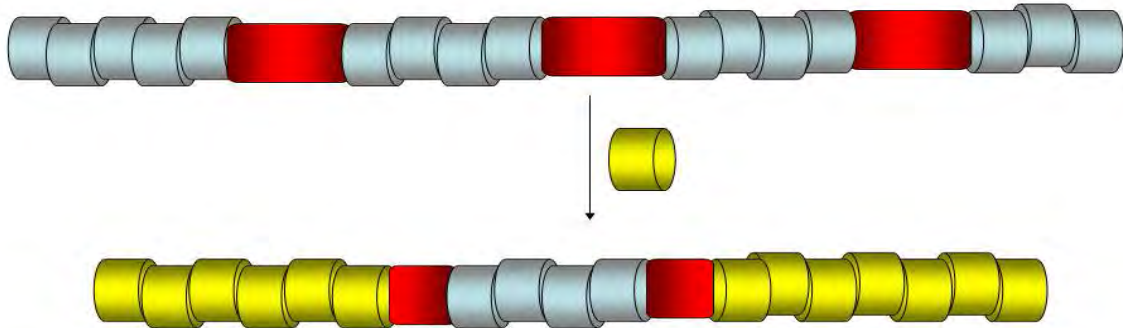
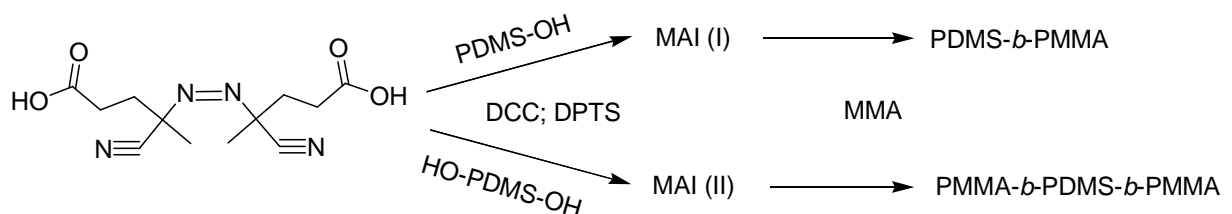


Abbildung 2: Reaktionsschema Polymer-Azo-Initiatoren Typ 2, blau Polymer A, rot labile Azo Gruppe, gelb Polymer B.

Durch Einsatz eines Polymer-Azo-Initiators Typ 2 ist es möglich in einer Polymerisationsreaktion Triblockcopolymeren zu synthetisieren. Durch gezielte Einstellung der Segmentlängen in Polymer A und der Menge an eingesetztem Monomer B ist die Molekülstruktur im Blockcopolymer in einem weiten Bereich einstellbar.

In der Literatur sind Polymer-Azo-Initiatoren sowohl vom Typ 1 als auch Typ 2 bekannt. Die Arbeitsgruppe um Wu et. al. beschreibt die Herstellung und Verwendung von Polymer-Azo-Initiatoren beider Typen auf Basis von Polydimethylsiloxan (PDMS). Diese wurden erfolgreich zur Synthese von PDMS-*b*-PMMA Di- und Triblockcopolymeren eingesetzt.^[6] Dieses Konzept wird in folgendem Schema 1 dargestellt.



Schema 1: Synthese von Polydimethylsiloxan-PMMA Blockcopolymeren durch Verwendung von Polymer-Azo-Initiatoren.

Ausgehend von diesem Konzept sollten die in dieser Arbeit vorgestellten Polymer-Azo-Initiatoren auch über Polykondensation von Polymer-Diolen mit einem difunktionellen Azo

Initiator hergestellt werden. Als Polymer A wurde Poly- ϵ -caprolacton gewählt, da dies über Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton mit gewünschter Kettenlänge hergestellt werden kann.^[7] Auch ist durch die Verwendung eines Mono- oder Dialkohols als Initiator die Synthese eines Polycaprolactons mit genau einer oder zwei Hydroxyendgruppen möglich. Diese können dann entsprechend zu einem Polymere Azo Initiatoren vom Typ 1 bzw. Typ 2 umgesetzt werden.

Als Azo Initiator wurde Azo-bis-(cyanopentansäure) gewählt. Um die Reaktivität in der Polykondensation zu erhöhen, wurde die Säure in das entsprechende Säurechlorid umgewandelt.^[8]

Bei Verwendung eines Polycaprolacton- α,ω -diols kommt es zur Bildung eines Polymeren Azo Initiatoren vom Typ 2. Durch Einsatz eines Polycaprolacton mit nur einer Hydroxy-Endgruppe kann auch analog ein Polymer Azo Initiator vom Typ 1 hergestellt werden.

Da bei der Polymerisation von Methylmethacrylat mit den vorgestellten Polymer-Azo-Initiatoren immer Blockcopolymer entstehen, die zu einem Teil aus einer reinen PMMA-kette bestehen, ist dieses Copolymer auch nicht vollständig biologisch abbaubar. Daher soll zum Erreichen dieses Ziels das Synthesekonzept um ein weiteres Monomer erweitert werden. Dieses Monomer hat die Aufgabe, zusätzliche Estergruppen in die wachsende Polymerkette einzuführen.

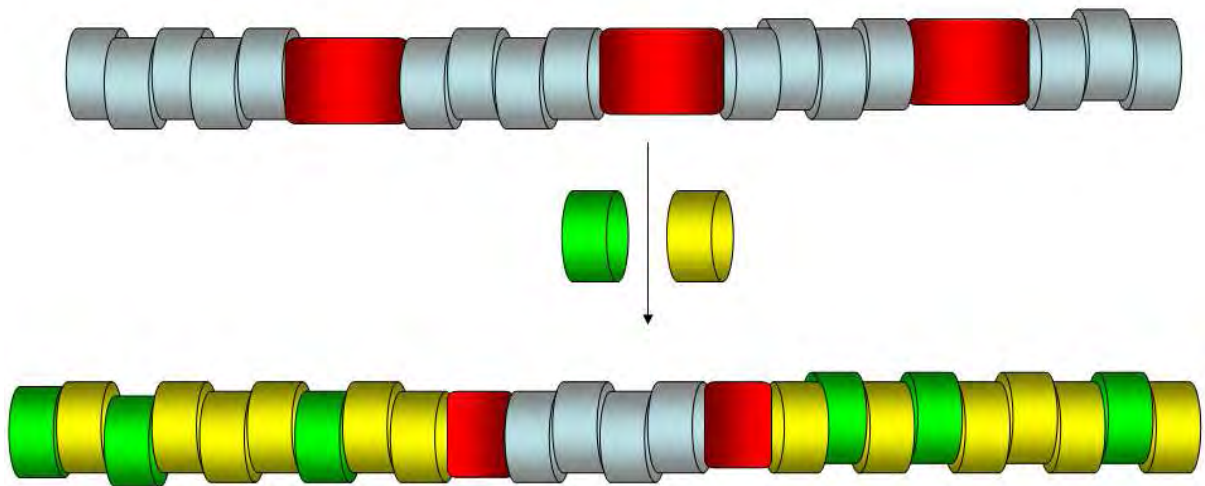


Abbildung 3: Reaktionsschema Polymer-Azo-Initiatoren Typ 2 mit zwei Monomeren, blau Polymer A, rot labile Azo Gruppe, gelb Polymer B, grün Polymer C.

In der Abbildung 3 ist die Reaktion eines Polymer-Azo-Initiators mit zwei unterschiedlichen Monomeren dargestellt. Wenn zwei Monomere mit der passenden Reaktivität ausgewählt

werden, dann kommt es zur Bildung eines statistischen Copolymers. Aus früheren Arbeiten von Agarwal et. al. ist bekannt, dass die Kombination von 2-Methylen-1,3-dioxepan (MDO) und MMA ein statistisches Copolymer liefert. ^[9] Darin ist das PMMA-Rückgrat von Estergruppen unterbrochen und somit kann der hydrolytische Abbau eines solchen Copolymers vollständig erfolgen.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Polymerisationstechniken

Im Folgenden werden die freie radikalische Polymerisation (FRP) und Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation näher vorgestellt.

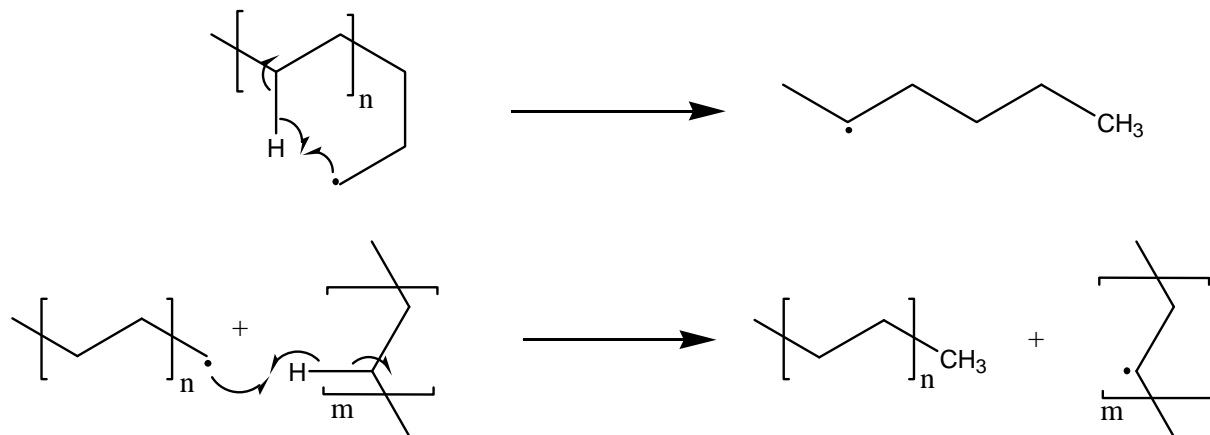
4.1.1 Freie radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation von Vinylverbindungen verläuft nach einem Kettenwachstumsmechanismus, welcher die Schritte Start, Wachstum und Abbruch umfasst. Der erste Schritt in diesem Prozess ist die Bildung von Radikalen durch den Zerfall eines Initiators I. Die so gebildeten Radikale R^\cdot lagern sich an Monomermoleküle an, wobei der Radikalzustand erhalten bleibt. Die Regioselektivität der Addition ist derart, dass stets das stabilste Radikal gebildet wird. Ein eventuell vorhandener Substituent X stabilisiert dabei das Radikalzentrum durch Hyperkonjugation bzw. Mesomerie.

Das Wachstum der Kette erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das in der Startreaktion gebildete Primärradikal. Auch hier steuert die Stabilisierung des Radikalzentrums die Regioselektivität; es wird im Allgemeinen das so genannte „Kopf-Schwanz-Addukt“ gebildet. Durch viele weitere analoge Reaktionsschritte kommt es schließlich zur Bildung eines Makromoleküls.

Für den Kettenabbruch müssen zwei Möglichkeiten, die Rekombination und die Disproportionierung betrachtet werden. Bei der Rekombination reagieren zwei Makroradikale unter Ausbildung einer Einfachbindung miteinander und es kommt zur Vergrößerung der Molekularmasse. Bei der Disproportionierung bleibt die Molekularmasse nahezu unverändert, da nur ein Proton oder ein anderes Atom zwischen den wachsenden Ketten übertragen wird. Es entsteht dabei ein gesättigtes und ein ungesättigtes Kettenende.

Die Entstehung der hohen Anzahl der Verzweigungen bei der radikalischen Polymerisation kann man mit der Übertragung des Radikals auf andere Ketten oder auf die eigene Kette (Back-biting) erklären. Dabei wird meist ein Proton auf das wachsende Kettenende übertragen. Geschieht dies zwischen zwei verschiedenen Ketten, entstehen langkettige Verzweigungen. Es ist auch möglich, dass sich eine wachsende Kette zurückfaltet und dann in einem sechsgliedrigen Übergangszustand ein Proton vom fünften Kohlenstoffatom abstrahiert. Dadurch entstehen Butyl-Seitenketten, bei einer Wiederholung sind Ethyl und Methyl-Seitenketten die Folge der Übertragung. In der folgenden Abbildung sind beide Wege der Radikalübertragung dargestellt.



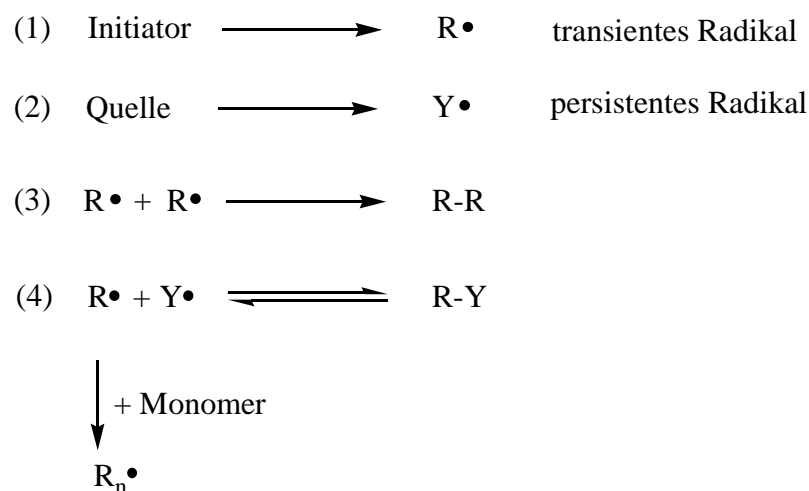
Schema 2: Intramolekulare und intermolekulare Übertragungsreaktionen.

4.1.2 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Ziel der kontrollierten radikalischen Polymerisationsarten ist es, die Anzahl der Verzweigungen zu verringern und Übertragungsreaktionen zu verhindern. Damit wird es möglich, mittels radikalischer Polymerisation deutlich höhere Molekulargewichte zu erzeugen.

Eine Reduzierung der Kettenverzweigungen wiederum kann die mechanische Stabilität eines Polymerwerkstoffes deutlich verbessern, da unverzweigte Ketten in ihrer Kristallisation weniger gestört werden. Daher ist durch einen Wechsel zur kontrollierten radikalischen Polymerisation eine Erhöhung des Kristallinitätsgrades möglich.

Grundlegender Mechanismus der kontrollierten radikalischen Polymerisationen ist der „persistent radical effect“^[10], welcher in folgender Abbildung dargestellt wird.



Schema 3: Grundlegende Reaktionen des „persistent radical effect“ bei Polymerisationsreaktionen.

Wie in dem Schema 3 zu sehen ist, werden durch einen Initiator transiente Radikale nach Reaktion (1) gebildet, die mit dem Monomer reagieren und Makromoleküle bilden können. Nach Reaktion (2) wird ein persistentes Radikal gebildet (oder im Fall der Nitroxidvermittelten Polymerisation als stabiles Radikal zugegeben), welches mit den transienten Radikalen in einer reversiblen Reaktion reagieren kann.

Wegen der anfangs hohen Konzentrationen der gebildeten Radikale R^\cdot ist eine Rekombination nach Reaktion (3) möglich. Dadurch wird die Konzentration an R^\cdot erniedrigt. Das neu eingestellte Gleichgewicht führt zur vermehrten Bildung von $R-Y$ nach Reaktion (4). Den in dieser reversiblen Reaktion im Gleichgewicht vorliegenden freien Radikalen ist es möglich an ein Monomer zu addieren und so die Polymerkette aufzubauen. Aufgrund der sehr geringen Anzahl an freien Radikalen kann eine Übertragungsreaktion nur mit geringer Wahrscheinlichkeit stattfinden.

Die wichtigsten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind die Atom-Transfer-Radical-Polymerisation (ATRP)^[11], die Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerisation (RAFT)^[12] und die Nitroxide Mediated Living Radical Polymerisation (NMRP)^[13].

Bei der ATRP wird ein einzelnes Atom reversibel auf die wachsende Kette übertragen. Halogenide wie Chloride oder Bromide eignen sich aufgrund der geringen Bindungsdissoziationsenergie sehr gut für diese Aufgabe. Gleichzeitig können sie auch gut koordinative Bindungen mit dem Metallzentrum des Katalysators eingehen. Als Katalysator kommt ein Übergangsmetall zum Einsatz, welches seine Koordinationssphäre aufweiten und die Oxidationszahl erhöhen kann, wie z.B. Kupfer und Eisen.^{[14] [15]}

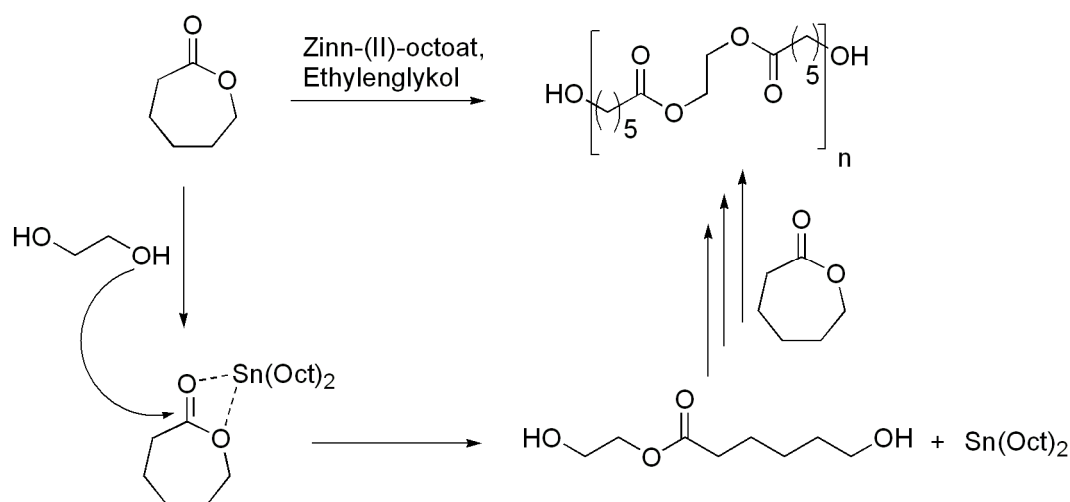
Die NMRP ist eine weitere, sehr verbreitete Methode der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Gestartet wird die Reaktion wie eine freie radikalische Polymerisation durch Zugabe eines radikalbildenden Initiators. Um die Konzentration der freien Radikale zu reduzieren, kommt ein Nitroxid-Radikal zum Einsatz, welches selbst zu stabil ist, um eine Polymerisation zu starten, aber bereitwillig mit den verfügbaren Radikalen zu einer thermisch instabilen Bindung reagiert.^{[16] [17]}

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation basiert die RAFT nicht auf dem „persistent radical effect“, sondern auf dem „degenerative transfer process“. Dabei reagieren die gebildeten Radikale in einer thermo-

dynamisch neutralen Transferreaktion mit z.B. einem Dithioester.^[18] Durch die Anwesenheit dieses unreaktiven Intermediates kommt es auch zur Retardierung der Polymerisation.^[19]

4.1.3 Ringöffnende Polymerisation

Die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Estern, wie z.B. ϵ -Caprolacton oder γ -Butyrolacton erfordert ein Metallcarboxylat als Katalysator. Der am häufigsten verwendete Vertreter ist das Zinn(II)octoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$).^[20] Der Katalysator bildet dabei einen Donor-Akzeptor-Komplex mit dem Monomer und aktiviert es dadurch für den Angriff eines Nukleophils. Hier kann durch Einsatz eines Alkohols eine beliebige Kopfgruppe in die Polymerkette eingeführt werden. Auch kann ein Diol als Initiator zur Synthese eines Polymerdiols verwendet werden. Am Beispiel von Ethylenglykol und ϵ -Caprolacton wird dieser Mechanismus in der folgenden Abbildung dargestellt.



Schema 4: Mechanismus der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton.

Die in Schema 4 dargestellte Reaktion wird üblicherweise in Substanz bei Temperaturen von 100-120 °C durchgeführt. Dabei sind Reaktionszeiten von ca. 12 Stunden für einen vollständigen Umsatz nötig. Es handelt sich um eine lebende Polymerisation, da weder Abbruch, noch Übertragungsreaktionen stattfinden. Somit ist diese Reaktion auch gut geeignet, durch Einstellen des Initiator- zu Monomerverhältnisses das theoretische Molekulargewicht voraus zu berechnen. Es ist auch möglich, durch erneute Zugabe von ϵ -Caprolacton die vorhandene Polymerkette zu verlängern.

Um die benötigten Reaktionstemperaturen zu erniedrigen wurden auch andere Katalysatoren untersucht. Als Beispiele können hier sowohl $\text{Sn}(\text{OTf})_2$ und $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ ^[21], als auch Samarium-basierte Katalysatoren^[22] genannt werden. Neben diesen homogenen Katalysatoren kommen auch polymergetragene Systeme aus Scandium zum Einsatz.^{[23] [24]}

In Kooperation mit Prof. Kurt Dehnicke konnte auch eine neu synthetisierte Scandium-Verbindung auf ihre katalytische Aktivität getestet werden.^[25] Das verwendete $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]$ wurde in Verbindung mit Ethylenglykol als Initiator eingesetzt. Bereits nach vier Stunden bei 100 °C konnte quantitativer Umsatz beobachtet werden. Dabei wurde als Hinweis auf eine lebende Polymerisation das erwartete theoretische Molekulargewicht erhalten. In der folgenden Abbildung ist die ermittelte Kristallstruktur des Katalysators gezeigt.

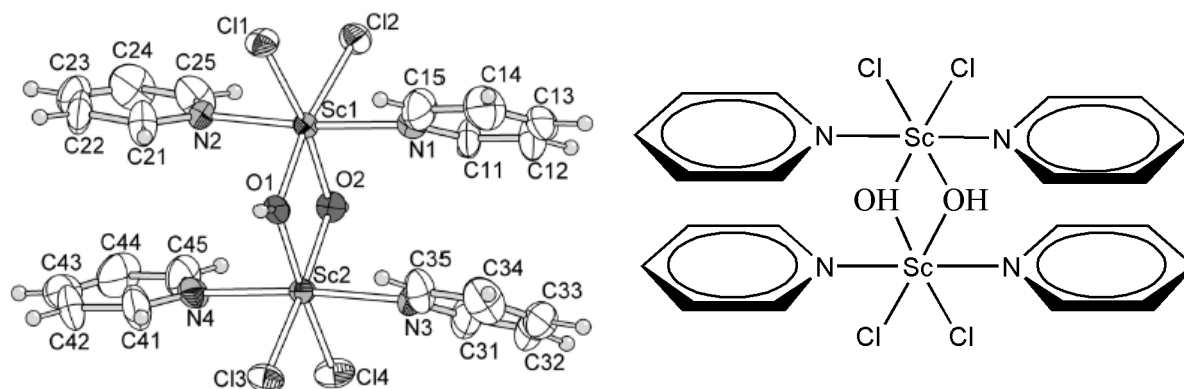


Abbildung 4: Struktur des verwendeten Scandium Katalysators $[\text{Sc}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-OH})_2(\text{Py})_4]$. Links: thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 193 K, rechts: idealisierte Strukturdarstellung

4.2 Nicht biologisch abbaubare Polymere

In diesem Abschnitt werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Polymere kurz vorgestellt. Dies ist nötig, um die jeweiligen Einflüsse auf die später vorgestellten Copolymere besser zu verstehen.

4.2.1 Polymethylmethacrylat (PMMA) – Synthese und Eigenschaften

PMMA ist allgemein unter dem Handelsnamen *Plexiglas*® bekannt. Gebräuchlich ist außerdem die Bezeichnung Acrylglas. Es wurde 1928 erstmals hergestellt und 1933 kommerzialisiert. Hergestellt wird es über freie und auch kontrollierte radikalische Polymerisation. Es ist aufgrund der ataktischen Struktur nicht kristallin und hat eine Glasübergangstemperatur von 105 °C.^[26] Seine wichtigsten Eigenschaften sind die hohe Härte, Transparenz und Kratzfestigkeit.^[27] Daraus resultieren die wichtigsten Einsatzbereiche als leichte und splitterfreier Glasersatz. In der Medizin wird es verwendet zur Stabilisierung von Knochen^[28] und als Material für Intraokularlinsen.^{[29] [30]}

Ein wesentlicher Nachteil ist die Entsorgung nicht mehr benötigten PMMAs, da es nur in Form einfacher Blends wiederverwendet oder thermisch verwertet werden kann.

4.2.2 Polyethylen (LDPE/HDPE) – Synthese und Eigenschaften

Polyethylen ist einer der wichtigsten Thermoplaste und gehört neben Polystyrol und Polyvinylchlorid zu den meist hergestellten Kunststoffen. Synthetisiert wird es entweder über den Weg der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation^[31] oder durch freie radikalische Polymerisation (FRP).^[32] Die erhaltenen Produkte unterscheiden sich dabei in den physikalischen Eigenschaften wie Kristallinität und Dichte. Bei der freien radikalischen Polymerisation erhält man Polymere mit geringerer Dichte und bezeichnet es daher als „low-density-polyethylene“ (LDPE).^[33] Im Gegensatz dazu entsteht bei der Übergangsmetallkatalysierten Polymerisation vorwiegend high-density-polyethylene (HDPE).^[34]

Bei der freien radikalischen Polymerisation wird das Ethylen bei hohen Drücken und Temperaturen umgesetzt. Generell ist diese Polymerisationsart weniger empfindlich gegenüber verschiedensten funktionellen Gruppen. Aus diesem Grund ist es denkbar, mit der radikalischen Polymerisation das Feld der verfügbaren Monomere für die Copolymerisation zu erweitern. Nachteile stellen die geringe Kontrolle über die Kettenlänge und Kettenverzweigungen dar, wodurch sich die mechanische und thermische Stabilität verringern. Der kristalline Anteil beträgt ca. 75%.^[35]

4.3 *Bioabbaubare Polymere*

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Synthese eines hydrolytisch abbaubaren thermoplastischen Copolymers. Die ausgewählten bioabbaubaren Polymere werden im Folgenden näher vorgestellt.

4.3.1 Polycaprolacton (PCL) – Synthese und Eigenschaften

Polycaprolacton wird über die bereits vorgestellte metallkatalysierte Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton hergestellt. Es liegt als teilkristallines Polymer mit einem Kristallinitätsgrad von 30-50% vor. Daher kann eine Glasübergangstemperatur bei -60 °C und ein Schmelzpunkt bei ca. 55 °C bestimmt werden.^[36] Die exakte Schmelztemperatur variiert mit dem Molekulargewicht und sinkt für Polymere mit Molmassen unter 1000 Da deutlich ab. Das Molekulargewicht ist ein wichtiger Parameter für das Kristallisationsverhalten von PCL. In der Wachstumsrate ist ein Maximum bei Molekulargewichten von ca. 10.000 Da zu beobachten.^[37] Einerseits erfahren Polymere mit hohen Molekulargewichten bei gegebener Temperatur eine stärkere Unterkühlung und damit eine größere Triebkraft zur Kristallisation. Andererseits nimmt mit steigendem Molekulargewicht die Mobilität der Polymersegmente durch Verschlaufungen ab. Das behindert die Kristallisation, so dass diese beiden gegenläufigen Effekte ein Maximum bei mittleren Molekulargewichten zur Folge haben.

Ebenfalls konnte bei der isothermen Kristallisation unter einem Polarisationsmikroskop eine höhere Kristallisationskeimdichte bei hohen Molekulargewichten beobachtet werden.

Der Kristallinitätsgrad hat einen entscheidenden Einfluss auf den hydrolytischen Abbau. Zuerst werden die amorphen Bereiche durch Kontakt mit Wasser und katalysiert durch die Carboxyendgruppen zersetzt. Der Zugang zu den kristallinen Bereichen ist aufgrund der höheren Dichte und Festigkeit stark eingeschränkt und der Abbau findet vor allem auf der Kristallitoberfläche statt. Sind nur noch sehr kurze Polymerketten vorhanden, dann werden diese durch Diffusion abtransportiert und es kommt zur vollständigen Auflösung des Materials. ^{[38] [39]}

Verwendet werden kann Polycaprolacton als Lebensmittelverpackung ^[40], aber auch in der Medizintechnik. Es ist aufgrund seines langsamen hydrolytischen Abbaus in der Lage, eingeschlossene Wirkstoffe über einen definierten Zeitraum freizusetzen ^[41] oder als Basis für Gewebezüchtung („Tissue Engineering“) zu fungieren. ^[42]

4.3.2 Verzweigtes Polycaprolacton (PMDO) – Synthese und Eigenschaften

Bei der radikalischen Ringöffnungspolymerisation von 2-Methylen-1,3-dioxepan (MDO) entsteht ein zum Polycaprolacton isostrukturelles Polymer. Jedoch finden bei der radikalischen Polymerisationen nicht zu vermeidende Übertragungsreaktionen statt. Es kommt innerhalb der wachsenden Polymerkette zu intramolekularen 1,4- und 1,7-Protonenübertragungen. In beiden Fällen entstehen Kurzkettenverzweigungen, die das Kristallwachstum stören und somit eine Kristallisation unterdrücken. Somit bietet MDO die Möglichkeit, amorphes Polycaprolacton herzustellen. ^[43] Außerdem kann MDO in einer radikalischen Copolymerisation mit anderen vinylischen Monomeren zu bioabbaubaren Copolymeren eingesetzt werden. ^{[44] [45]}

Diese Eigenschaft bietet einen Zugang zu der Klasse der Poly(vinyl-co-ester)_n, in denen die Estergruppen statistisch im Polymerrückgrat verteilt sind. Durch andere Polymerisationstechniken kann dieses Produkt nicht erhalten werden. ^[46]

4.4 *Blockcopolymere*

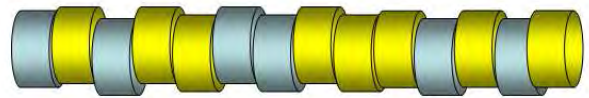
Blockcopolymere sind Copolymere, in denen das Polymerrückgrat aus mindestens zwei verschiedenen Polymersegmenten besteht. Im Gegensatz dazu gibt es noch weitere Klassen von Copolymeren.

4.4.1 Allgemeine Übersicht Copolymere

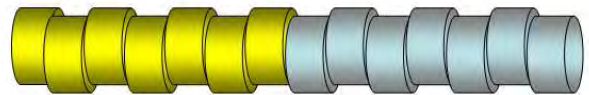
Je nach Polymerisationstechnik und Reaktivität der Monomere können im Verlauf einer Polymerisation verschieden Copolymermorphologien entstehen. Die wichtigsten Vertreter

werden in der folgenden Abbildung dargestellt. Bei einer radikalischen Polymerisation entstehen bei vergleichbaren Copolymerisationsparametern statistische Copolymere. Blockcopolymere können durch sequentielle, also lebende Polymerisation hergestellt werden. Dazu wird am Ende der ersten Polymerisationsstufe das zweite Monomer zugegeben. Dieses wird dann an die noch aktiven Kettenenden angelagert. Sind die jeweiligen Copolymerisationsparameter jeweils deutlich kleiner als 1, dann reagiert das Kettenende bevorzugt mit einem Monomer der anderen Sorte. Die Folge ist ein alternierendes Copolymer. Schließlich können auch durch geeignete Modifikationen innerhalb einer bestehenden Polymerkette Startpunkte für eine weitere Polymerisation geschaffen werden. Dabei entstehen Kamm- oder Pfropfpolymere.

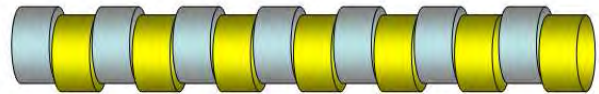
- statistisches Copolymer



- Diblockcopolymer



- alternierendes Copolymer



- Pfropfcopolymer

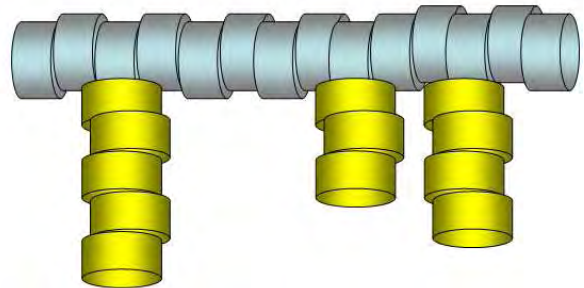


Abbildung 5: Mögliche Copolymerstrukturen bei zwei verschiedenen Monomeren. Gelb: Monomer A, Blau: Monomer B.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Multiblockcopolymere und statistische Copolymere synthetisiert. Außerdem wurden entsprechend dem Konzept auch Triblockcopolymere hergestellt, in den sich in den äußeren Segmenten Monomerbausteine finden, die identisch mit den Monomerbausteinen des mittleren Blockes sind. Da in diesen Polymeren der Anteil des Monomers aus dem Mittelblock nach außen hin abnimmt, werden diese Copolymere im Folgenden als Gradient-Copolymere bezeichnet. In der folgenden Abbildung ist diese Struktur schematisch dargestellt.

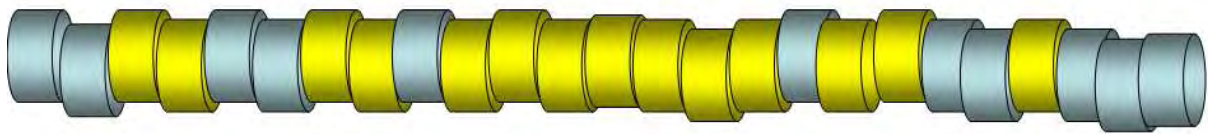


Abbildung 6: Struktur eines Gradient-Copolymers. Gelb: Monomer A, Blau: Monomer B.

4.4.2 Etablierte Blockcopolymersynthesen - lebende Polymerisation

Ein wichtiger Weg zur Synthese von Blockcopolymeren bietet die lebende Polymerisation. Mittels „Reversibel Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerisation“ (RAFT) ist es möglich, in einem zweistufigen Prozess ABA Triblockcopolymere herzustellen. Dazu wurde zuerst Styrol in Gegenwart von S,S-Di(1-phenylethyl)trithiocarbonat als „chain transfer agent“ polymerisiert. Dabei konnte ein Polystyrol erhalten werden, in dessen Mitte das Trithiocarbonat kovalent eingebunden war. Nach Aufarbeitung wurde diese Polystyrol als Makroinitiator für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat eingesetzt. Über Gelpermeationschromatografie vor und nach der Umsetzung wurde die Kettenverlängerung nachgewiesen. Das ursprüngliche Polystyrol hatte ein Molekulargewicht von $M_n = 20100$ Da. Für das Poly(styrol-*b*-*n*-butylacrylat-*b*-styrol) wurde ein Molekulargewicht von $M_n = 161500$ Da bei einer Polydispersität von 1,16 ermittelt. Die geringe Polydispersität bestätigt die erfolgreiche lebende Polymerisation in der zweiten Stufe. Somit besteht das Produkt aus je einem Polystyrol Endsegment mit $M_n = 10100$ Da und einem Poly-*n*-Butylacrylat Mittelsegment mit $M_n = 141400$ Da.^[47] Wie in dem Artikel bereits beschrieben ist jedoch die Wahl des Trithiocarbonats von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Durchführung der RAFT-Polymerisation. Es können daher nur Monomere mit vergleichbarer Reaktivität mit dieser Methode umgesetzt werden, da ein Wechsel des Trithiocarbonats zwischen der ersten und zweiten Stufe nicht möglich ist.

Das entgegengesetzte Konzept zur Synthese von ABA Triblockcopolymeren bietet die „Nitroxide Mediated Radical Polymerisation“ (NMRP). Dabei verbleibt das für die kontrollierte radikalische Polymerisation nötige Nitroxid in Form eines Alkoxyamins am Ende der zuerst synthetisierten Kette gebunden. In einer zweiten Reaktion kann dann ein weiteres Monomer umgesetzt werden. *Bian* und *Cunningham* berichten über die Verwendung eines Poly(2-methylamino)ethylacrylat- α,ω -dialkoxyamins zur sequentiellen Blockcopolymersation von Styrol bzw. *n*-Butylacrylat.^[48]

Ebenfalls möglich ist die Kombination von NMRP und lebender anionischer Polymerisation zur Synthese von Polybutadien-*b*-styrol Diblockcopolymeren.^[49]

Über lebende Polymerisation sind auch verschiedene Blockcopolymere mit Polyestern hergestellt wurden. Kalium Poly(ethylenglycol)at kann als Initiator für die Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton verwendet werden. Das erhaltene Triblockcopolymer kann wiederum die ROP von D,L-Lactid initiieren. Somit erhält man ein PLa-*b*-PCL-*b*-PEG-*b*-PCL-PLa Multiblockcopolymer. Ein Austausch von PCL und PLa zur Synthese des entsprechenden Multiblockcopolymeres konnte über diesen Reaktionsweg leider

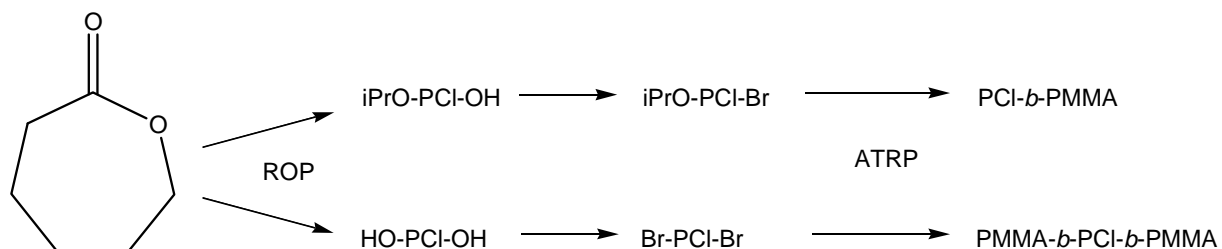
nicht realisiert werden.^[50] Beobachtet wurde außerdem eine Tendenz zu Umesterungsreaktionen während der Polymerisation.

Um jedoch Blockcopolymere aus Polyestern und Vinylpolymeren herzustellen ist die Kombination von verschiedenen Polymerisationstechniken nötig. Über die Kombination von Nitroxid Mediated Radical Polymerisation und Ringöffnungspolymerisation wurden mit Hilfe verschiedener bifunktioneller Initiatoren die entsprechenden Blockcopolymere hergestellt.^[51]

Über diese Methode konnten Blockcopolymere aus Polycaprolacton und Polystyrol, Poly(octadecylmethacrylat), Polymethylmethacrylat, Poly-*n*-butylacrylat und Polymethylacrylat hergestellt werden.^[52] Dabei konnte der Polymerisationsgrad der vinylischen Polymerisation sehr gut bei geringer Polydispersität eingestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit bietet die sequentielle Polymerisation von Methylmethacrylat über ATRP und ϵ -Caprolacton über ROP. Der dazu benötigte Initiator trägt sowohl ein kovalent gebundenes Brom als auch eine Hydroxygruppe.^[53]

Ein mit dem in dieser Arbeit vorgestellten PCL-b-PMMA-b-PCL vergleichbares Blockcopolymersystem wurde von *Guillaume* et. al. über Kombination von ROP und ATRP beschrieben.^[54] Dazu wurden zuerst α,ω -dihydroxy-Polycaprolacton (HO-PCL-OH) bzw. α -hydroxy- ω -isopropylester-Polycaprolacton (HO-PCL-OiPr) über Ringöffnungspolymerisation hergestellt. Das Konzept ist in Schema 5 vereinfacht dargestellt.



Schema 5: Synthese von PCL-b-PMMA Blockcopolymeren durch Kombination von Ringöffnungspolymerisation (PCL) und ATRP (PMMA).

Die verwendeten Katalysatoren waren $\text{La}(\text{OiPr})$ oder $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$. In einem Zwischenschritt wurden die α - bzw. α,ω -Hydroxyfunktionen mit 2-Brom-isobutyrylbromid zum entsprechenden α -Bromester umgesetzt. Die nun vorliegenden α - und α,ω -Bromopolyester wurden als Makroinitiatoren in der ATRP von Methylmethacrylat eingesetzt und liefern die PCL-b-PMMA und PMMA-b-PCL-b-PMMA Di- und Triblockcopolymere. Die erwartete Struktur konnte über NMR-Spektroskopie und Gelpermeationschromatografie bestätigt werden. Die thermodynamischen Eigenschaften dieser Blockcopolymere werden im nachfolgenden Kapitel eingehend erläutert, da sie später mit den über Polymere Makro Azo Initiatoren synthetisierten Blockcopolymeren verglichen werden.

4.4.3 Morphologie von Blockcopolymeren- resultierende Eigenschaften

Die im Kapitel 4.4.3 beschriebenen PCI-b-PMMA und PMMA-b-PCI-b-PMMA Di- und Triblockcopolymere wurden mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad für die jeweiligen Segmente hergestellt. Dieser Parameter hat großen Einfluss auf das thermische Verhalten der Blockcopolymere. Es konnte in der Differentialkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetrie*, DSC) beobachtet werden, dass bereits im Diblockcopolymer ein längeres PMMA-Segment bei gleicher PCI-Segmentlänge die Kristallisation behindert. Folglich waren, bezogen auf den PCI-Anteil, die gemessenen Schmelzenthalpien und damit der Kristallisationsgrad vermindert.

Bei der Untersuchung der Triblockcopolymere wird dieser Zusammenhang bestätigt. Hier ist das Polycaprolacton als Mittelsegment noch stärker in seiner molekularen Beweglichkeit eingeschränkt. Neben der Verminderung der Schmelzenthalpie für den PCI-block wird der Schmelzpeak im DSC-Thermogramm auch breiter. Das Maximum der Polymerschmelze verlagert sich von 52°C für ein PMMA₉₉-b-PCI₁₀₉-b-PMMA₉₉ zu 44°C für ein PMMA₂₅₈-b-PCI₁₀₉-b-PMMA₂₅₈. Dieser Effekt beruht auf der erhöhten Restriktion der PCI-Segmente durch das zuvor in den Glaszustand übergegangene PMMA. Die Verbreiterung des Schmelzsignals ist ein Hinweis auf Defektstellen in den Polycaprolactonkristalliten, wodurch diese teilweise früher aufschmelzen.

Weiterhin beobachteten die Autoren, dass eine Verkürzung des PCI-Blocks selbst bei unveränderter prozentualer Zusammensetzung des Copolymers ein komplettes Verschwinden des PCI-Schmelzpunktes zur Folge hat. Stattdessen tritt nur eine Stufe in den Thermogrammen auf, entsprechend einer Glasübergangstemperatur. Diese liegt zwischen den Werten für reines PCI (-60 °C) und PMMA (105 °C) und spricht für eine Mischung beider Polymere in den amorphen Bereichen.

Das Mischungsverhalten von Blockcopolymeren kann auch zur Bildung von Nanopartikeln ausgenutzt werden. Dazu muss jedoch auch das Lösungsverhalten des jeweiligen Polymerblocks beachtet werden. Bei richtiger Kombination kann die Bildung von Blockcopolymer-vesikel in Lösung beobachtet werden. Wird zur Ausbildung dieser Vesikel Poly(D,L-lactid)-b-N-isopropylacrylamid verwendet, erhält man nach Vernetzung der Hülle stabile, thermoresponsive Nanocontainer. ^[55] Einen weiteren Zugang zu nanoskaligen Hohlräumen bietet die Bildung von Blockcopolymermizellen, wenn darin ein Block nach der Vernetzung hydrolytisch abgebaut werden kann. ^[56]

Im Festkörper kommt es bei Blockcopolymeren aus unmischbaren Blöcken ebenfalls zu einer Mikrophasenseparation. Denkbare Morphologien sind dabei eine kontinuierliche Phase von

Polymer A, in dem a) kugelförmige oder b) zylindrische Domänen von Polymer B verteilt sind. Weiterhin treten c) kokontinuierliche Phasen (gyroides Struktur) oder d) lamellare Strukturen auf. Die genannte Reihe gilt für steigenden Anteil von Polymer B und wird bei Überschreiten eines bestimmten Volumenanteils mit den inversen Formen von c), b) und a) fortgesetzt.^[57]

Verantwortlich für die Bildung einer bestimmten Morphologie sind neben dem Volumenanteil von Polymer A und B auch deren jeweilige Segmentlänge und der temperaturabhängige Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter. Die Minimierung der Oberflächenenergie ist dabei Triebkraft zur Bildung einer bestimmten Domänenstruktur. Triblockcopolymere können darüber hinaus noch weitere komplizierte Morphologien ausbilden, da hier zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den jeweiligen Blöcken auftreten.^[58]

Buzdugan et. al. hat verschiedene Blockcopolymere auf Polycaprolactonbasis untersucht. Dabei konnten bei Poly(styrol-b-butadien-b-caprolacton) und Poly(styrol-b-isopren-b-caprolacton) die für ein thermoplastisches Elastomer typischen mechanischen Eigenschaften beobachtet werden. Der Grund dafür liegt wieder in der Entmischung der Komponenten, wobei die thermoplastischen Polymere Polystyrol und Polycaprolacton je nach Zusammensetzung in einer Mischphase oder getrennt vorlagen. Das Polybutadien bzw. Polyisopren bildete jeweils eine weitere Phase aus und war dadurch für den elastomeren Charakter verantwortlich.^[59]

4.5 *Polymer-Azo-Initiatoren*

Polymere Azo Initiatoren bieten einen weiteren Zugang zu Blockcopolymeren. Dazu wird zuerst ein Polymer synthetisiert, welches eine oder mehrere thermisch labile Azogruppen im Polymerrückgrat trägt. Diese können dann in einer zweiten Reaktion mit einer Vielzahl von Monomeren in einer freien radikalischen Polymerisation (FRP) zum Blockcopolymer umgesetzt werden. Der große Vorteil der Polymer-Azo-Initiatoren besteht in der Flexibilität der Methode und der einfacheren Durchführung einer FRP gegenüber den vorgestellten lebenden Polymerisationen.

4.5.1 Synthese ausgehend von AIBN

Frühe Arbeiten auf diesem Gebiet wurden in der Arbeitsgruppe um *Prof. Heitz* durchgeführt. Die Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren erfolgte hier ausgehend von Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) und verschiedenen Diolen. Zur Reaktion war Salzsäure als Katalystor nötig. Es bildet sich zuerst ein Iminoester-hydrochlorid, welches anschließend zum Ester hydrolysiert wurde. Durch Verwendung eines Überschusses an Diol wurden vorwiegend

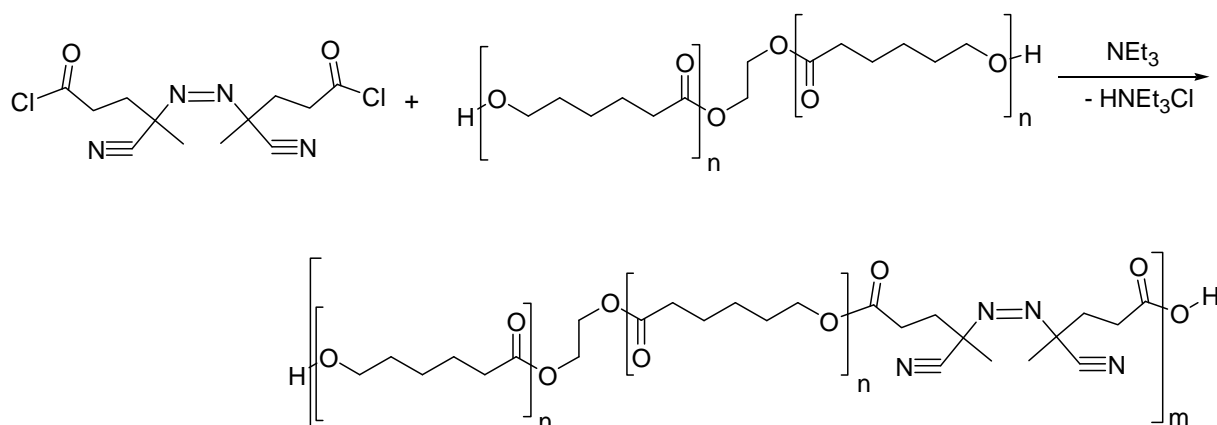
Polymer-Azo-Initiatoren aus zwei Diolmolekülen und einem Molekül AIBN in der Mitte hergestellt.^[60] Bei der Analyse der thermischen Zersetzung wurde für die Polymer-Azo-Initiatoren eine geringfügig erhöhte Halbwertszeit im Vergleich zu AIBN gefunden.

Die so erhaltenen Initiatoren wurden anschließend zur Synthese von Poly(styrol-*b*-methylmethacrylat) eingesetzt. Dazu wurde zuerst in Gegenwart von Styrol ein Teil der Initiatoren thermisch zersetzt, um ein Polystyrol zu erhalten, an welches die noch verbliebenen AIBN-Einheiten kovalent gebunden waren. In einem zweiten Schritt wurde dieses Polystyrol mit MMA umgesetzt. Auf diesem Weg wurden über Lösungs- und Fällungspolymerisation jeweils die entsprechenden Blockcopolymere erhalten. Bei der Fällungspolymerisation war dabei der Anteil an Blockcopolymeren im Vergleich zu den Homopolymeren größer.^[61]

Diese partielle Zersetzung eines Polymer-Azo-Initiators zu einem Prepolymer und anschließende Umsetzung mit einem zweiten Monomer konnte auch auf andere Monomere übertragen werden. Beispiele dafür sind Poly(styrol-*b*-methylacrylat), Poly(styrol-*b*-*N*-methyl-*N*-vinylacetamid), Poly(methylmethacrylat-*b*-*N*-methyl-*N*-vinylacetamid) und Poly(1-vinyl-2-pyrrolidone-*b*-acrylnitril).^[62]

4.5.2 Synthese ausgehend von Azo-bis(cyanopentansäure)

Die in vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Synthese kann aufgrund der drastischen Bedingungen nicht auf die Synthese von Polycaprolacton Azo-Initiatoren übertragen werden. Ein geeignetes Konzept besteht in der Synthese von Polycaprolactonmono- oder dialkoholen und deren anschließende Umsetzung mit Azo-bis-(cyanopentansäure) oder dem entsprechenden Säurechlorid. Dieses Beispiel ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Schema 6: Polykondensation eines α,ω -Polycaprolactondioms und Azo-bis(cyanopentansäurechlorid).

Somit kann unter milden Reaktionsbedingungen ein Polycaprolacton erhalten werden, in dem in regelmäßigen Abständen die Azogruppen verteilt sind. Der Abstand kann einfach durch Wahl eines passenden Polycaprolactondioms eingestellt werden.

Dieser Ansatz wurde schon früh von *Ueda* und *Nagai* bei der Synthese von Polyamid-Azo-Initiatoren eingesetzt.^[63] Hier wurde analog zur zweiphasigen Herstellung eines Polyamid 6.6 gearbeitet. Als Dicarbonsäurekomponente wurde jedoch das Azo-bis(cyanopentansäurechlorid) eingesetzt. Das entstandene Polyamid ist geeignet als Polymer-Azo-Initiator.

Über die Kondensation von ACPC und Polyethylenglykol-methylether wurden ebenfalls Polymer Azo Initiatoren hergestellt. Dabei wurde Polyethylenglykol mit verschiedenen Molekulargewichten eingesetzt. Verwendet wurden die Polyethylenglykol Azo Initiatoren zur Modifikation von Fullerenen. Aufgrund seiner Eigenschaft als Radikalfänger wurden die Polyethylenglykol-radikale kovalent gebunden. Als Folge konnte eine Steigerung der Löslichkeit der Fullerene beobachtet werden.^[64]

Die Synthese von Blockcopolymeren aus Polyarylaten (PAR) und Polystyrol (PS) wird in der Literatur ebenfalls beschrieben. Dazu wurden Polyarylate aus Bisphenol-A hydroxyfunktionalisiert hergestellt und anschließen mit Azo-bis(cyanopentansäure) kondensiert. Die erhaltenen Makroinitiatoren wurden dann mit variablen Äquivalenten Styrol in einer freien radikalischen Polymerisation zu Blockcopolymeren umgesetzt. Differentialkalorimetrische Messungen für dieses System zeigten generell zwei Glasübergangstemperaturen. Eine konnte dem Polystyrolblock zugeordnet werden. Jedoch lag die gemessene T_g bei 77-84 °C, was für eine Anreicherung der Polyarylate in der Polystyrol-domäne spricht. Der gleiche Effekt konnte für den Glaspunkt der Polyarylate beobachtet werden. Generell erhöhten sich die gemessenen Werte für die Glasübergangstemperaturen beider Segmente bei Erhöhung der jeweiligen Molekulargewichte.^[65]

4.5.3 Weitere Methoden zur Herstellung von Makro Initiatoren

In der freien radikalischen Polymerisation können auch Peroxide zur Initiierung der Polymerisation verwendet werden. Befindet sich das Peroxid innerhalb einer Polymerkette, dann kann auch damit in einer freien radikalischen Polymerisation ein Blockcopolymer synthetisiert werden.

Eine kationische Polymerisation von Styrol wurde dazu mit Bis(4,4'-bromomethylbenzoylperoxid) (BBP) und Bromomethylbenzoyl-*t*-butylperoxyester (*t*-BuBP) als Initiator durchgeführt. In Gegenwart von Silber-hexafluoroantimonat oder Zinkchlorid als Katalysator können so verschieden lange Polymere Peroxy-Initiatoren synthetisiert werden. Diese wurden erfolgreich zur Synthese von Poly(styrol-*b*-methylmethacrylat) eingesetzt.^[66]

Ebenfalls über die kationische Polymerisation erhält man aus Tetrahydrofuran den Polyether Polytetrahydrofuran. Zur Synthese eines Polytetrahydrofuran Makro Initiators wurde erneut

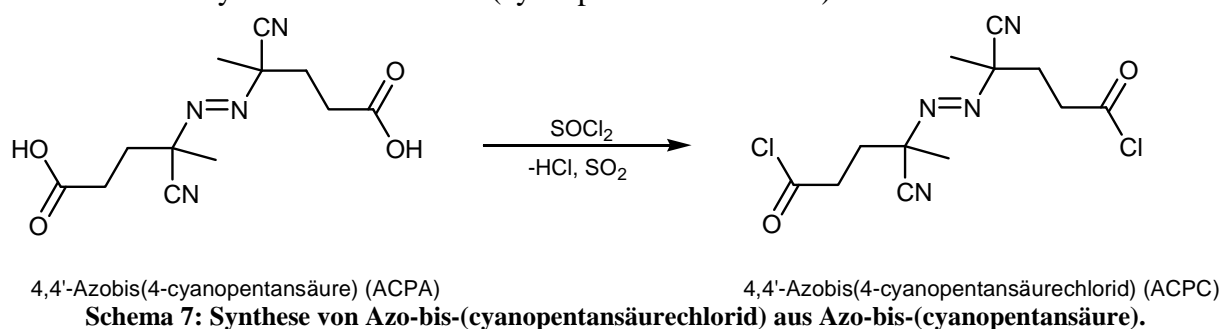
Azo-bis(cyanopentansäure-chlorid) verwendet. Hier diene es in Verbindung mit Silberhexafluoroantimonat als Initiator der kationischen Polymerisation. Das Polytetrahydrofuran trägt dann die Azo-gruppe in der Mitte der Polymerkette und sollte folglich auch zur Synthese von Blockcopolymeren geeignet sein.^[67]

5 Ergebnisse und Diskussion Polymere-Azo-Initiatoren

5.1 Vorversuche mit Polystyrol-Azo-Initiatoren

Vor der Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren aus Polycaprolacton wurden zuerst Vorversuche mit Polystyrol durchgeführt. Durch die anionische Polymerisation ist es möglich, gezielt hydroxyterminierte Polystyrolketten mit definiertem Molekulargewicht herzustellen. Diese können dann mit Azo-bis-cyanopentansäurechlorid in einer Kondensationsreaktion zum Polymer-Azo-Initiator umgesetzt werden.

5.1.1 Synthese von Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid)



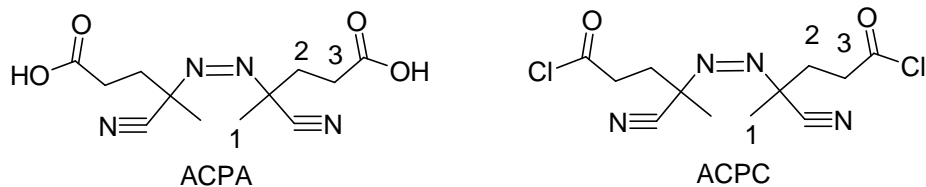
Die Synthese des 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäurechlorid) (ACPC) erfolgte durch Einsatz des Chlorierungsreagenz Thionylchlorid (SOCl_2).^[65] Ausgehend von der käuflichen 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (ACPA) wurde ACPC durch Umsetzung mit Thionylchlorid für 18 Stunden erhalten. Zur Aufreinigung wurde das Rohprodukt in wasserfreiem Chloroform gelöst, abfiltriert und in Pentan bei 0°C ausgefällt. In Schema 7 ist der Syntheseschritt dargestellt. In der Tabelle 1 sind die durchgeführten Reaktionen zusammengefasst.

Tabelle 1: Synthese von Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) aus Azo-bis-(cyanopentansäure)

	ACPA/ g	SOCl_2 /mL	Cosolvenz	Umsatz /%
NG110110-1	20	120	-	53
NG030409-1	3	10	Et_2O 10mL	59
NG010709-1	10	60	DMF 0,1mL nach 5h	89
NG010210-1	15	90	DMF 0,1mL nach 16h	87

Die Reaktionsführung entsprechend der Literatur lieferte einen nur mäßigen Umsatz (53%). Ebenso bietet die Synthese des ACPCs mit Diethylether als Cosolvenz die Möglichkeit weiterer Optimierungen. Optimale Ergebnisse konnten erzielt werden, wenn gegen Ende der Reaktionszeit zur Reaktionslösung einige Mikroliter Dimethylformamid zugegeben wurden. Dieses wirkt als Katalysator unter Bildung eines Vilsmaier Reagenz.^[68]

Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie. Die Spektren der ACPA und des ACPC sind in der Abbildung 7 dargestellt, die Zuordnung der Signale erfolgt nach Schema 8.



Schema 8: Struktur der Azo-bis(cyanopentansäure) (ACPA) und des Azo-bis(cyanopentansäurechlorid) (ACPC).

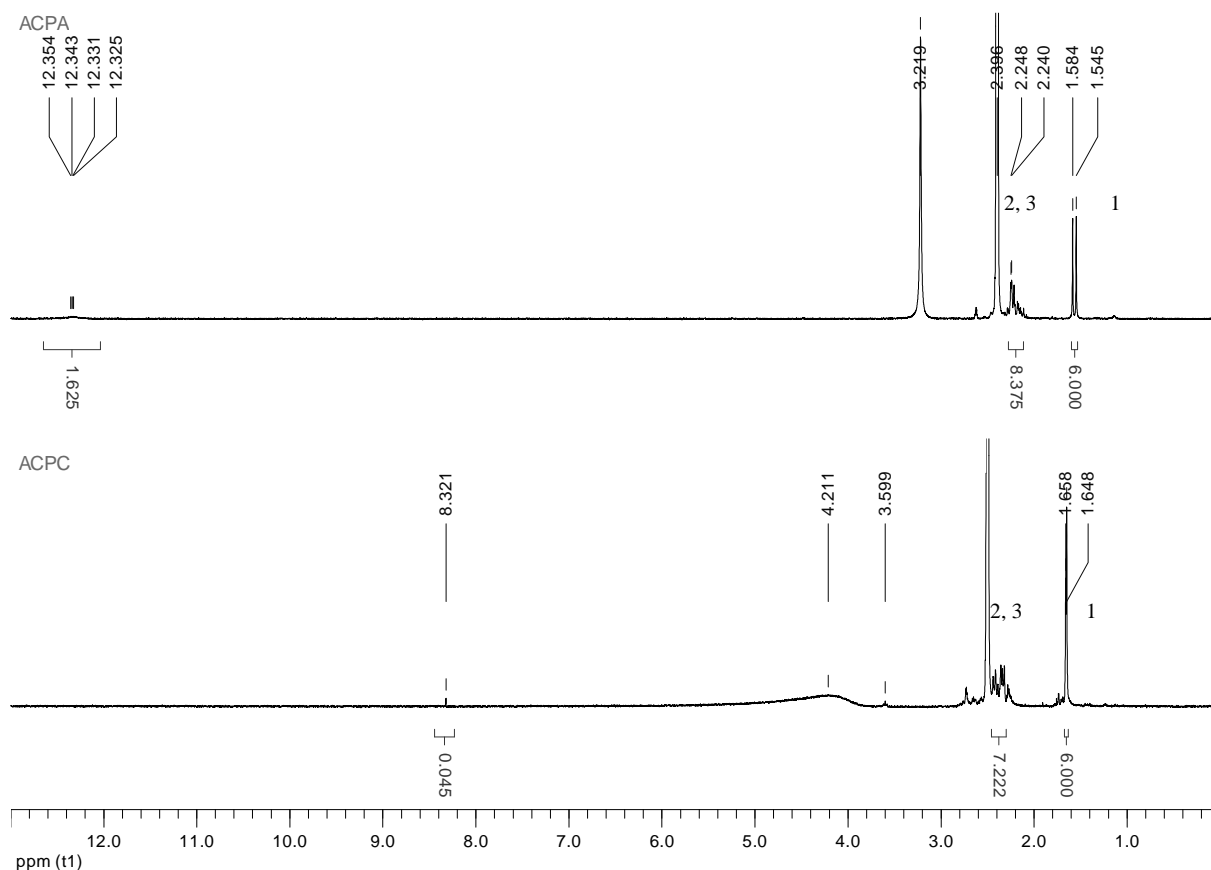
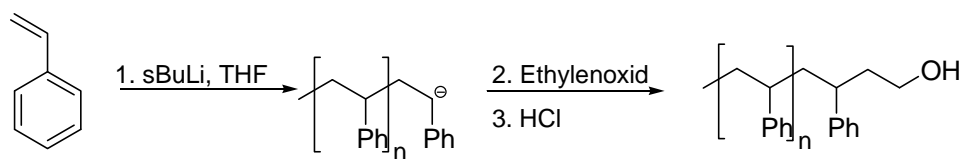


Abbildung 7: ¹H-NMR spektren der Azo-bis-(cyanopentansäure) (oben) und Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) (unten).

Beide Spektren enthalten charakteristische Peaks der aliphatischen Protonen. Da sich im Spektrum des ACPC keinerlei Signale der Carbonsäureprotonen (bei $\delta = 12,34\text{ppm}$) befinden, wie es im Spektrum von ACPA der Fall ist, kann auf eine vollständige Umsetzung bzw. eine Abtrennung des ACPCs von evtl. noch vorhandenem ACPA geschlossen werden.

5.1.2 Synthese von α -hydroxy-Polystyrol (PS-OH) über anionische Polymerisation

Schema 9: Anionische Polymerisation von Styrol, anschließend Reaktionsabbruch mit Ethylenoxid.

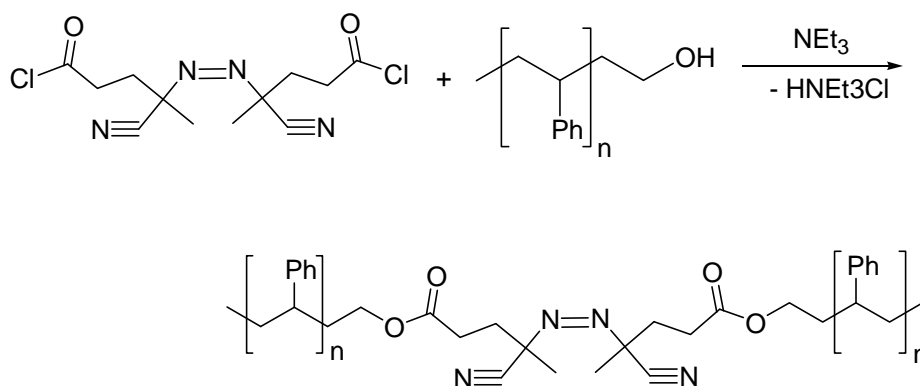
Die Synthese des hydroxyterminierten Polystyrols erfolgte in einer zweistufigen Reaktion. Zuerst wurde über Kalziumhydroxid vorgetrocknetes Styrol in ebenfalls wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zugabe des Initiators *sec*-Butyllithium erfolgte das Kettenwachstum, erkennbar an der typischen Rotfärbung der Lösung durch das Styrylanion. Nach fünf Minuten wurde Ethylenoxid bis zur Entfärbung eingeleitet. Das entstandene Alkoholat wurde durch Zugabe von verdünnter Salzsäure protoniert, anschließend wurde das Polymer durch Eintropfen der Lösung in Methanol ausgefällt. Die eingesetzten Edukte der Reaktion und die Molekularmasse des Produktes sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Anionische Polymerisation von Styrol, Endfunktionalisierung durch Ethylenoxid.

	Styrol /mmol	^s BuLi /mmol	THF /mL	Ausbeute /%	M _{n conv} /Da
NGJJS270409-1	43.6	1,15	50	83	4600

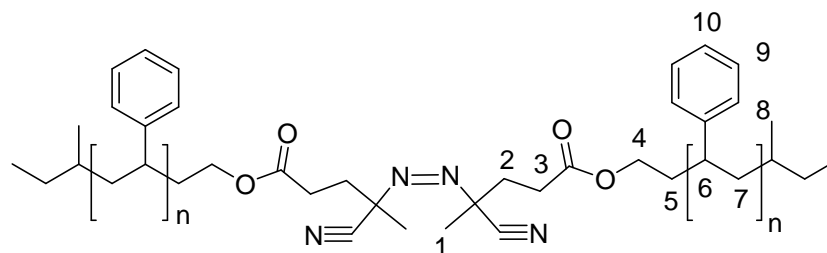
Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte erfolgte über Gelpermeationschromatografie (GPC). Das Elugramm der GPC ist im nachfolgenden Abschnitt in Abbildung 8, obere Kurve, dargestellt.

5.1.3 Umsetzung zum Polystyrol-Azo-Initiator.

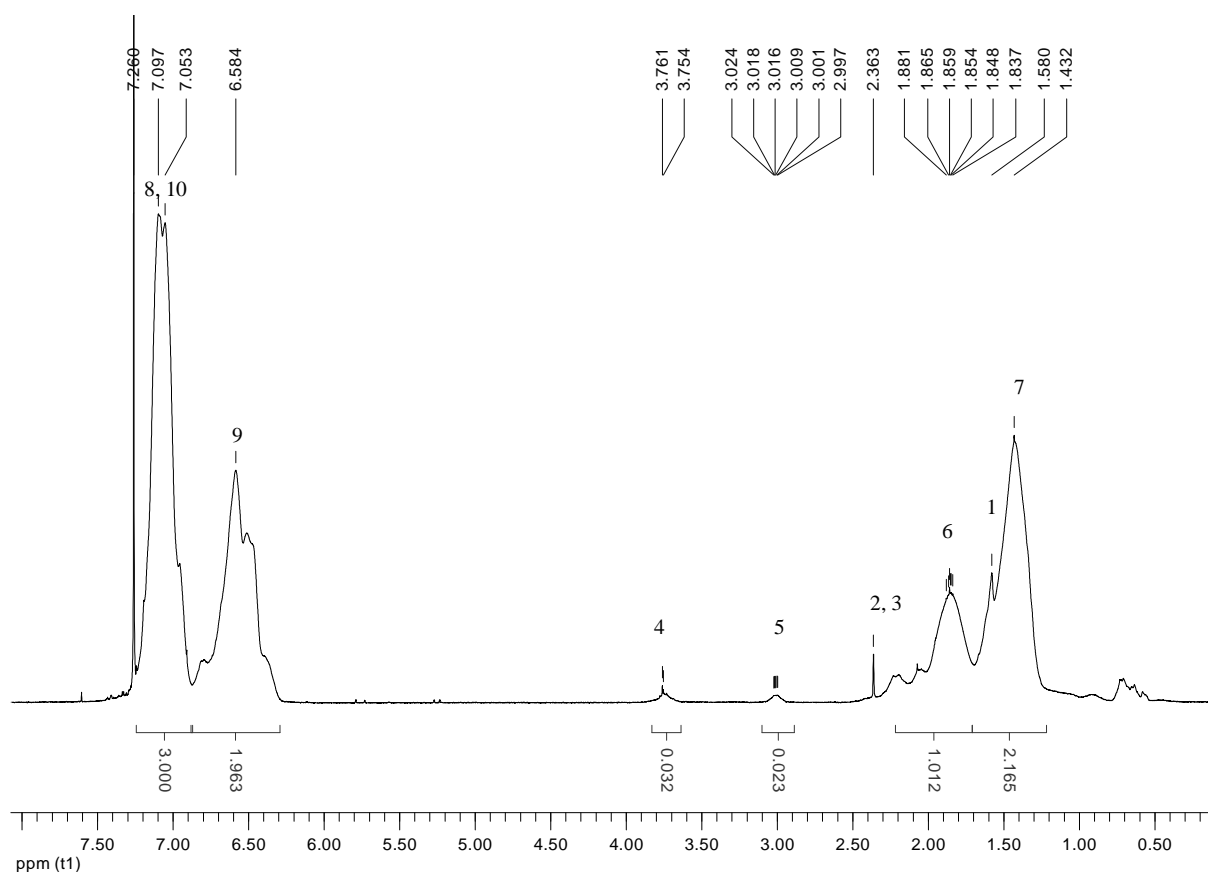
Schema 10: Kondensation von α -hydroxy-Polystyrol mit Azo-bis-(cyanopentansäure).

Ausgehend von dem synthetisierten α -hydroxyfunktionalisiertem Polystyrol (PS-OH) wurde über eine Kondensationsreaktion mit Azo-bis-(cyanopentansäure) (ACPC) der entsprechende

Polystyrol-Azo-Initiator hergestellt werden. Dazu wurden zwei Äquivalente des PS-OH und ein Äquivalent des ACPC jeweils in Chloroform gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von Triethylamin zur Polystyrol-Lösung wurde die Säurechloridlösung ebenfalls langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde weitere 14 Stunden bei 0 °C gerührt und anschließend in Methanol getropft. Der Polystyrol-Azo-Initiator wurde als weißer Niederschlag erhalten. Der Nachweis der Azo-bis(cyanopentansäure)einheit im Polystyrol erfolgte über die Protonen-NMR-Spektroskopie.



Schema 11: Struktur des Polystyrol-Azo-Initiators. Hergestellt über Kondensation von Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) und α -hydroxy-Polystyrol.



Schema 12: ^1H -NMR Spektrum des Polystyrol-Azo-Initiators PS-(N=N)-PS.

Zu Überprüfung der vollständigen Umsetzung des α -hydroxy-Polystyrols wurde das Polymer vor und nach der Reaktion mittel Gelpermeationschromatografie vermessen. In der Abbildung

8 sind die GPC-Elugramme des α -hydroxyterminierten Polystyrols und des Polystyrol-Azo-Initiators gegenübergestellt.

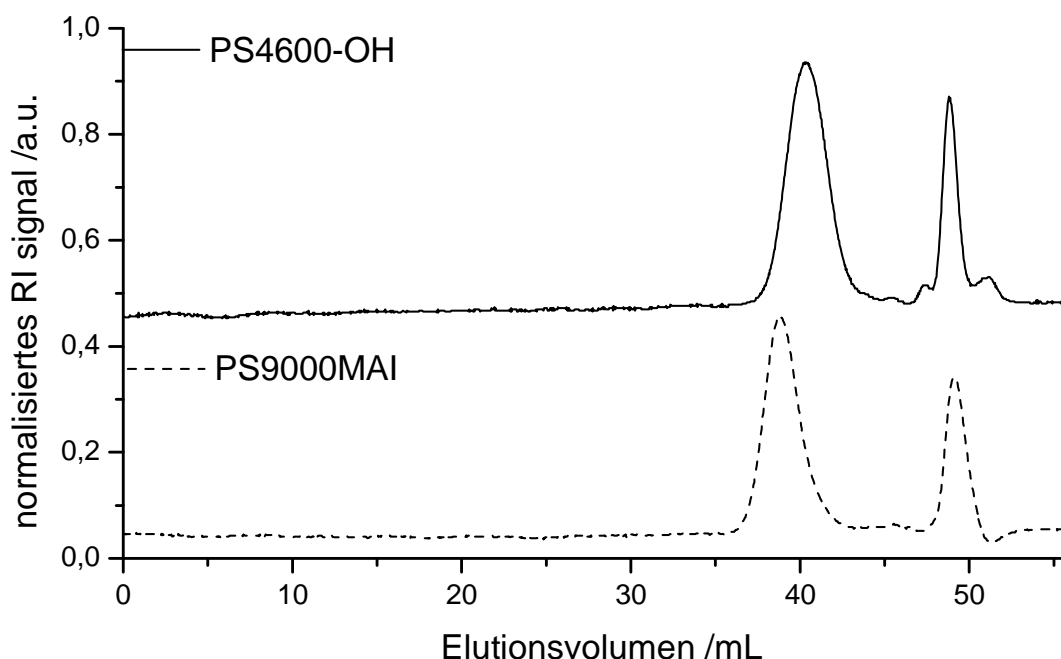


Abbildung 8: GPC-Elugramme des α -hydroxy-Polystyrol(4600) und des Polystyrol(9000) azo initiators.

Die abgebildeten Elugramme zeigen den erwarteten Anstieg des Molekulargewichtes durch die Kondensationsreaktion zwischen dem α -Hydroxy-Polystyrol (PS-OH) und der Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid). Bei der genauen Molekulargewichtsbestimmung mittels konventioneller Kalibration gegen Polystyrolstandards wurde für das PS-OH ein $M_n = 4600$ Da und für das Reaktionsprodukt ein $M_n = 9050$ Da ermittelt.

Da bei der Reaktion immer zwei Polymerketten miteinander verbunden werden, entspricht dieses Molekulargewicht sehr gut dem erwarteten Ergebnis. Weiterhin befindet sich an der Position des Eduktes weder ein Signal noch eine Schulter im Produktelugramm. Das bedeutet, dass eine quantitative Umsetzung des α -Hydroxy-Polystyrol stattgefunden hat. Dies ist wichtig für die weitere Verwendung des Polymeren-Azo-Initiators, da eine Abtrennung des unfunktionalisierten Polymers kaum möglich ist.

Der Unterschied zwischen umgesetztem und nicht umgesetztem Produkt besteht in der Molekularmasse und der Endgruppe der Polymerketten. Diese beiden Eigenschaften bieten aber unter praktischen Gesichtspunkten keine ausreichenden Differenzierungsmöglichkeiten für z.B. eine säulenchromatografische Trennung. Auch kann so eine langwierige Aufarbeitung

vermieden werden, in der es eventuell zu einer vorzeitigen Zersetzung des Makroinitiators kommt.

5.1.4 Zusammenfassung Polystyrol-Azo-Initiatoren

Durch diese Vorversuche mit Polystyrol-Azo-Initiatoren konnte das vorgestellte Konzept zur Synthese von Polymer-Azo-Initiatoren experimentell bestätigt werden. Es ist gelungen α -Hydroxy-Polystyrol über anionische Polymerisation und anschließender Endfunktionalisierung mit Ethylenoxyd herzustellen. Ebenfalls wurde die Synthese des Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) (ACPC) aus der Azo-bis-(cyanopentansäure) (ACPA) optimiert.

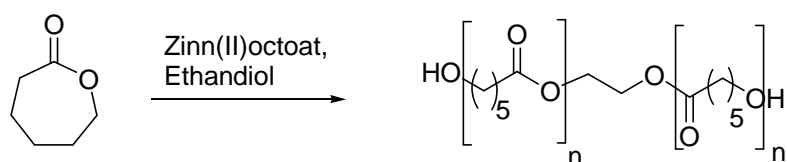
Mittels Kondensation von α -Hydroxy-Polystyrol und ACPC konnte schließlich der gewünschte Polystyrol-Azo-Initiator synthetisiert werden. Diese Reaktion verlief quantitativ und es verblieb kein unfunktionalisiertes α -Hydroxy-Polystyrol.

Auf dieser Basis wurde dann zum eigentlichen Kern der vorliegenden Arbeit, der Synthese von Polycaprolacton-Azo-Initiatoren, übergegangen.

5.2 PCl-Azo-Initiatoren

Das vorgestellte Konzept der Synthese von Polymer-Azo-Initiatoren über Polykondensation von ACPC und einem α -Hydroxy-Polymer wurde auf Polyester-Azo-Initiatoren übertragen. Um jedoch einen Zugang zur Synthese von Triblockcopolymeren zu erhalten, muss ein Polymer-Azo-Initiator verwendet werden, bei dem nach Initiatorzerfall ein α,ω -Polymerdiradikal entsteht. Diese im Konzept als Makro-Azo-Initiator Typ 2 vorgestellten Initiatoren werden über die Kondensation von ACPC und α,ω -Polymerdiolen erhalten. Dazu wurden in einem ersten Schritt α,ω -Polycaprolactondiole über Ringöffnungspolymerisation hergestellt.

5.2.1 Synthese von α,ω -Polycaprolactondiolen (HO-PCI-OH) über ringöffnende Polymerisation



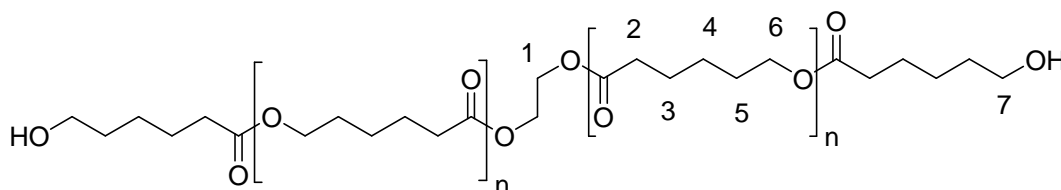
Schema 13: Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton.

Die Polycaprolactondiole wurden mittels Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton über den literaturbekannten Mechanismus hergestellt (dargestellt in Schema 1).^[7] Dazu wurden ϵ -Caprolacton, Zinn(II)octoat und Ethylenglykol 18 Stunden bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen der Polymerschmelze wurde diese in Chloroform gelöst, in kaltem Pentan ausgefällt und für 12-14 Stunden im Vakuumofen getrocknet. Die Parameter der durchgeführten Reaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3: Synthese der Polycaprolactondiole. ϵ -Caprolacton, Ethylenglykol (EG) und Zinn(II)octoat wurden 18 Stunden bei 110°C gerührt, anschließend in Chloroform gelöst und in Pentan ausgefällt.

	ϵ -Cl /g	EG /g	Sn(Oct) ₂ /mL	Ausbeute /%	M _{NMR} /Da	M _{n conv} /Da
NG020609-1	10,3	0,0902	0,079	90	1100	1100
NG210909-1	10,3	0,0902	0,079	97	2138	2400
NG200110-1	30,9	0,2707	0,237	86	2226	1660
NG240909-1	20,6	0,1805	0,076	100	2748	3700
NG200110-2	61,8	0,5414	0,229	98	3867	3800
NG280909-1	41,2	0,3610	0,075	100	4628	7700
NG280509-1	10,3	0,0902	0,015	100	5135	7650
NG200110-3	123,6	1,0829	0,225	100	6584	7560
NG090609-1	50,5	0,4422	0,024	100	9193	16400
NG050210-1	121,4	1,0639	0,088	99	12744	21400

Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte über Gelpermeationschromatografie in Tetrahydrofuran mittels konventioneller Kalibration relativ zu Polystyrolstandards. Zur absoluten Molekulargewichtsbestimmung wurde eine Endgruppenanalyse anhand der ^1H -NMR Spektren durchgeführt. Dabei wurden die Signale des Ethylenglykols (Nr.1, Schema 14) und die Signale der ε -Methylengruppe (Nr. 6, Schema 14) verglichen. Anstatt der Signale des Ethylenglykols bei $\delta = 4.244$ ppm ist es auch möglich die endständigen ε -Methylengruppen der Polycaprolactonkette (Nr. 7, Schema 14) bei $\delta = 3.612$ ppm zu verwenden.



Schema 14: Struktur der Polycaprolacton-Diole, synthetisiert über Ringöffnungspolymerisation von ε Caprolacton mit Ethylenglykol als Initiator.

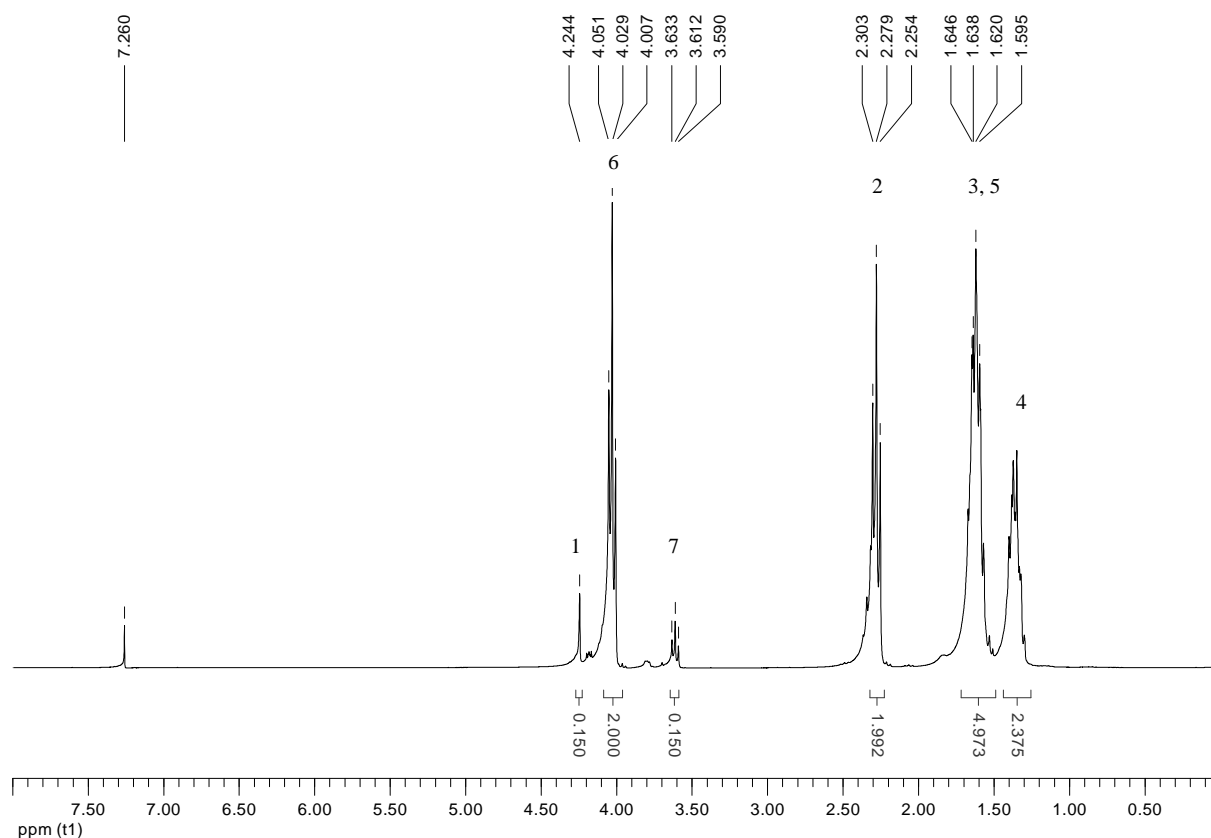


Abbildung 9: ^1H -NMR Spektrum des PCI3800diol. Das CDCl_3 Lösungsmittelsignal wurde als interner Standard verwendet. Charakteristische Signale: $\delta = 4.24\text{ppm}$ (4H, Ethylenglycol); $\delta = 4.03\text{ppm}$ (2H, $-\text{COOCH}_2-$, PCI); $\delta = 3.61\text{ppm}$ (2H, $-\text{CH}_2-\text{OH}$, PCI).

Die vorgestellten Methoden wurden für alle weiteren hergestellten Polycaprolactondiole durchgeführt. Die Ergebnisse werden im folgenden Diagramm (Abbildung 10) zusammengefasst.

Wie aus der Auftragung der gemessenen Molekulargewichte (Zahlenmittel, M_n) als Funktion der theoretischen Molekulargewichte zu erkennen, unterscheiden sich die Ergebnisse der Endgruppenanalyse von denen der Gelpermeationschromatografie deutlich.

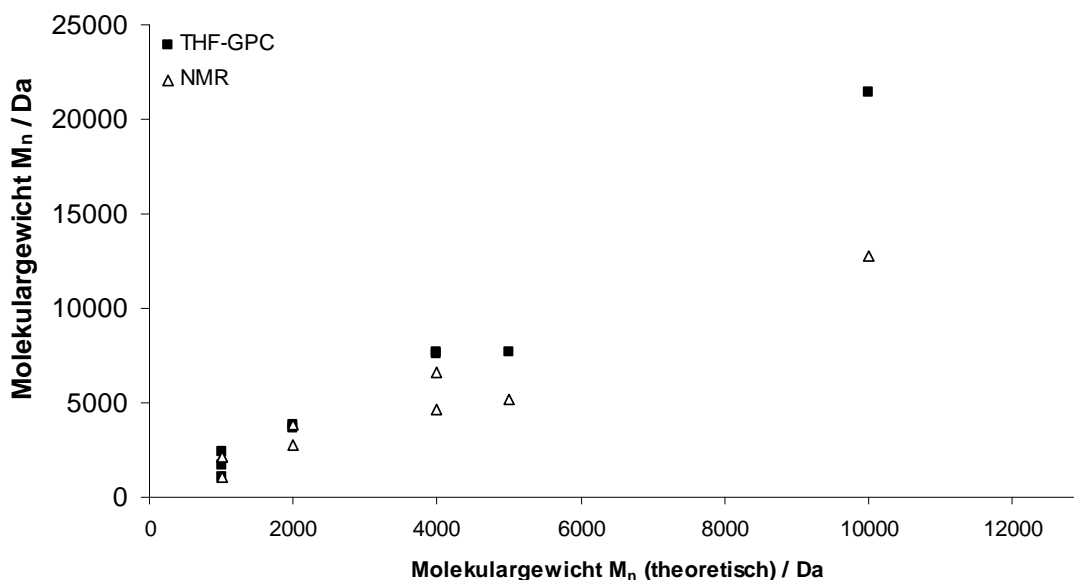


Abbildung 10: Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung mittel GPC und Endgruppenanalyse.

Erklärt werden kann diese Abweichung durch die gewählten Auswertungsmethoden der durchgeführten Messungen. In der NMR-Spektroskopie sind die gemessenen Integrale direkt proportional zur Anzahl der Protonen der jeweiligen funktionellen Gruppe. Es ist somit keine weitere Kalibration nötig um deren Stoffmengenverhältnis zu errechnen. Im Falle der synthetisierten Polycaprolactondiole dient Ethylenglykol als Initiator und liegt daher jeweils genau einmal in einer Polymerkette vor. Durch Vergleich mit einem charakteristischen Signal der Repetiereinheit (hier die ϵ -Methylengruppen) kann aus dem Verhältnis der Polymerisationsgrad errechnet werden. Durch Multiplikation mit der Molekularmasse der Repetiereinheit erhält man schließlich das absolute Molekulargewicht der Polymerkette. Diese Methode kann jedoch nur verwendet werden, wenn eine eindeutig identifizierbare Endgruppe im Polymer vorliegt.

Im Gegensatz dazu bedarf es zur Auswertung der Gelpermeationschromatografie immer einer Kalibration mit Polymeren mit bekanntem Molekulargewicht. Dazu wurden im vorliegenden Fall engverteilte Polystyrolproben verwendet. Aus dem gemessenen Elutionsvolumen wird dann

über die zuvor erstellte Kalibrationskurve eine relative Molekularmasse errechnet. Das bedeutet, dass sich das vorliegende Polycaprolacton wie Polystyrol mit der ermittelten Molekularmasse verhält. Ein Vorteil der Gelpermeationschromatografie ist jedoch die Auftrennung der Polymerproben nach Molekularmasse und somit die Möglichkeit, die Polydispersität einer Probe zu bestimmen.

Typisch für Polycaprolacton ist die Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Molekulargewicht. Mittels dynamischer Differentialkalorimetrie wurden daher für die hergestellten Proben die Schmelzpunkte bestimmt und mit dem entsprechenden Molekulargewicht korreliert. Die erhaltenen Messwerte werden im folgenden Diagramm (Abbildung 11) zusammengefasst.

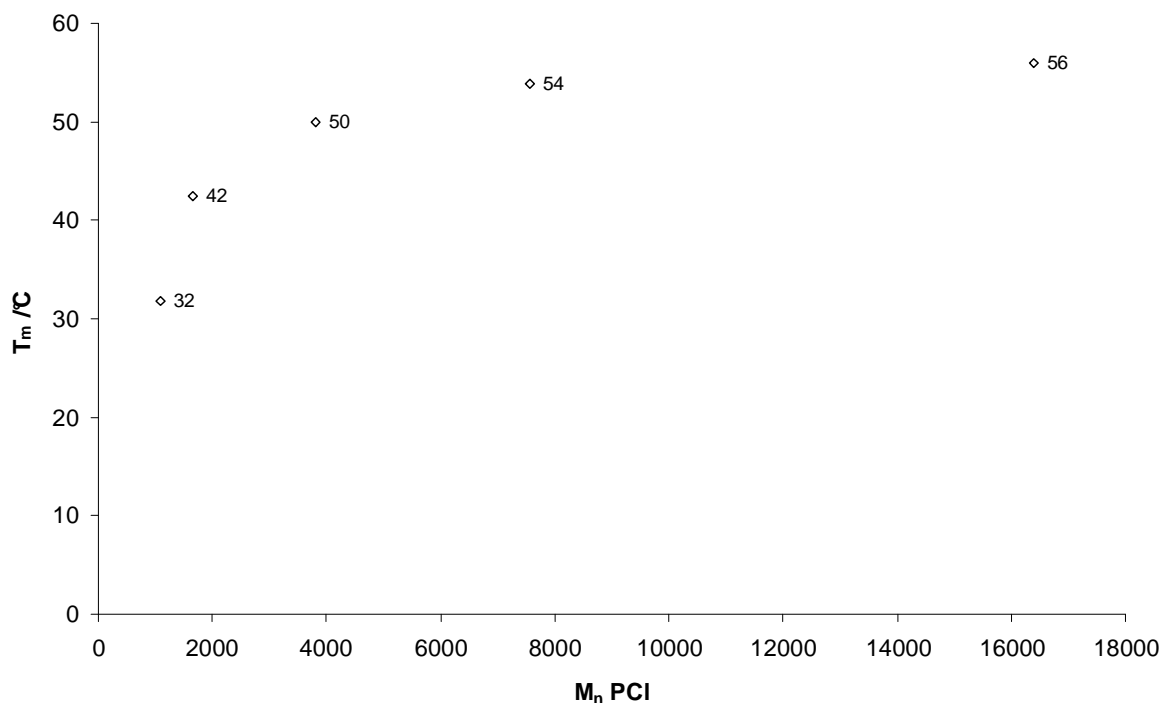
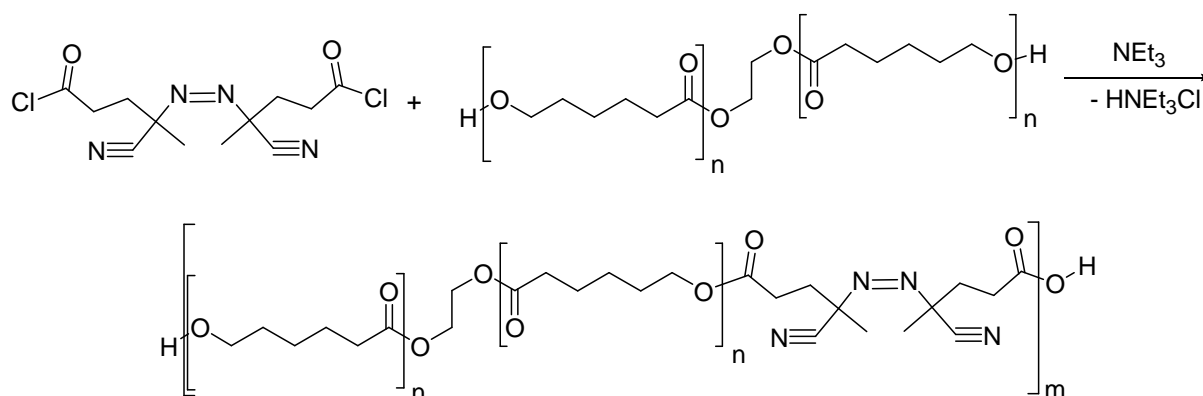


Abbildung 11: Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Molekulargewicht für das hergestellte Polycaprolacton.

Wie zu sehen ist, stabilisiert sich die Schmelztemperatur ab einem Molekulargewicht von ca. $M_n = 8000$ Da bei dem Wert $T = 54$ °C. Bei den niedrigmolekularen Proben hingegen sind die Einflüsse der Kettenenden, bezogen auf die Polymerkette größer. Dadurch entstehen Defektstellen innerhalb der kristallinen Bereiche, welche den Schmelzpunkt erniedrigen.

5.2.2 Umsetzung zum PCI-Azo-Initiator



Schema 15: Kondensation des Polycaprolacton diols mit Azo-bis(cyanopentansäurechlorid).

Die Grundlage einer erfolgreichen Polykondensation eines Diols mit einer Dicarbonsäurechlorid ist die Einstellung des exakten stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte. Im Falle der Polymerdiole sind nur gemittelte Molekulargewichte verfügbar, was die Berechnung des Reaktionsansatzes erschwert. In Vorstudien wurde gefunden, dass die Reaktionen, die auf den Molekulargewichten der ^1H -NMR Endgruppenanalyse basieren, die besten Ergebnisse lieferte. Auch aufgrund der vorangegangenen Überlegungen zur Genauigkeit der Gelpermeationschromatografie wurde zur Planung der weiteren Polykondensationsreaktionen das über Endgruppenanalyse bestimmte Molekulargewicht verwendet.

Zur Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren wurde jeweils das Polycaprolactondiol und Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 bei 0 °C in Chloroform gelöst. Zur Polycaprolactondiol-Lösung wurde zuerst Triethylamin und anschließend die Säurechloridlösung zugetropft und für weitere 24 Stunden bei 0 °C gerührt. Nach Aufarbeitung konnte der erwartete Anstieg im Molekulargewicht in den GPC- Messungen beobachtet werden. Die wichtigsten Parameter der Polykondensationen sind in der nachfolgenden Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Synthese der Polycaprolacton-Azo-Initiatoren. PCI-Diol und Triethylamin wurden in Chloroform gelöst und zu einer Chloroformlösung des ACPC unter Eiskühlung getropft. Nach 24 Stunden wurde das entstandenen Salz abfiltriert und das Polymer in Pentan ausgefällt.

	M_{NMR} (PCI) /Da	$M_{\text{n conv}}$ (PCI) /Da	PCI-Diol /g	ACPC /g	Ausbeute /%	M_{conv} /Da	Anzahl Segmente
NG060709-1	1099,7	1100	4,54	1,56	60%	31500	28,6
NG280110-1	2225,9	1660	17,5	2,63	73%	15000	9,0
NG270110-1	3866,7	3800	30	2,46	88%	21300	5,6
NG020210-1	6580,4	7560	60	2,89	28%	51450	6,3
NG060709-2	5135,0	7650	10,65	0,54	25%	14200	1,9
NG090709-1	9193,3	16400	10,49	0,19	73%	24700	1,5
NG110210-1	12744,3	21400	80	1,99	49%	52900	6,5

Der Anstieg der Molekulargewichte kann anhand der in Abbildung 12 dargestellten GPC-Elugramme nachvollzogen werden. Dargestellt sind jeweils die Messung der Polymerdiöle und der dazugehörigen Polykondensationsprodukte.

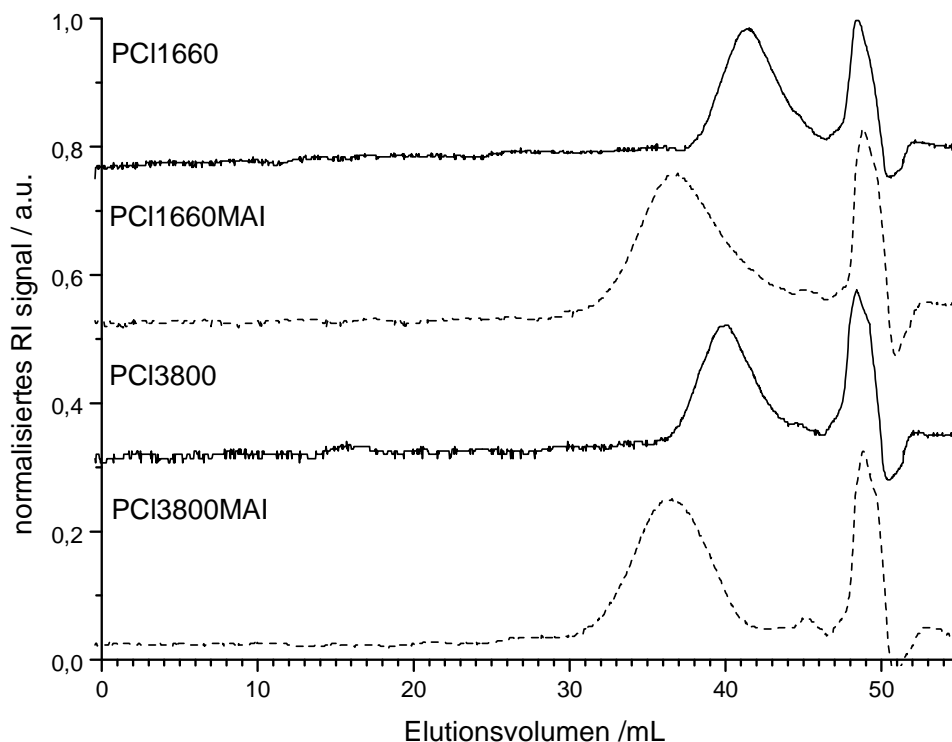


Abbildung 12: Überlagerung der GPC-Elugramme der PCI-Diöle und der PCI-Azo-Initiatoren. Schwarze Kurve oben: PCI-Diol mit $M_n = 1660$ Da; gestrichelte Kurve oben: PCI-Azo-Initiator mit $M_n = 15000$ Da; schwarze Kurve unten: PCI-Diol mit $M_n = 3800$ Da; gestrichelte Kurve unten: PCI-Azo-Initiator mit $M_n = 21300$ Da. Gemessen in Tetrahydrofuran (Fluss = 0.8 mL/min), Toluol als interner Standard bei 48.8 mL.

Ausgehend vom gemessenen Molekulargewicht vor und nach der Polykondensation wurde die Anzahl der PCI Segmente berechnet. Bei dem PCI1660-diol mit einem $M_n = 1660$ Da wurde für das Produkt $M_n = 15000$ Da ermittelt. Dies entspricht im Mittel 9.0 Polycaprolacton Segmenten. Wichtig ist weiterhin, dass alle Polymerdiöle in das gewünschte Produkt überführt wurden. Überprüft werden kann dies durch die Abwesenheit eines Signals für niedrige Molekulargewichte in Form eines Einzelsignals oder einer Schulter im Bereich der eingesetzten Polymerdiöle im GPC-Elugramm.

Ausschließlich bei der Umsetzung der hochmolekularen Polymerdiöle konnte mittels GPC eine Fraktion mit dem ursprünglichen Molekulargewicht beobachtet werden. In Abbildung 13 ist dies dargestellt.

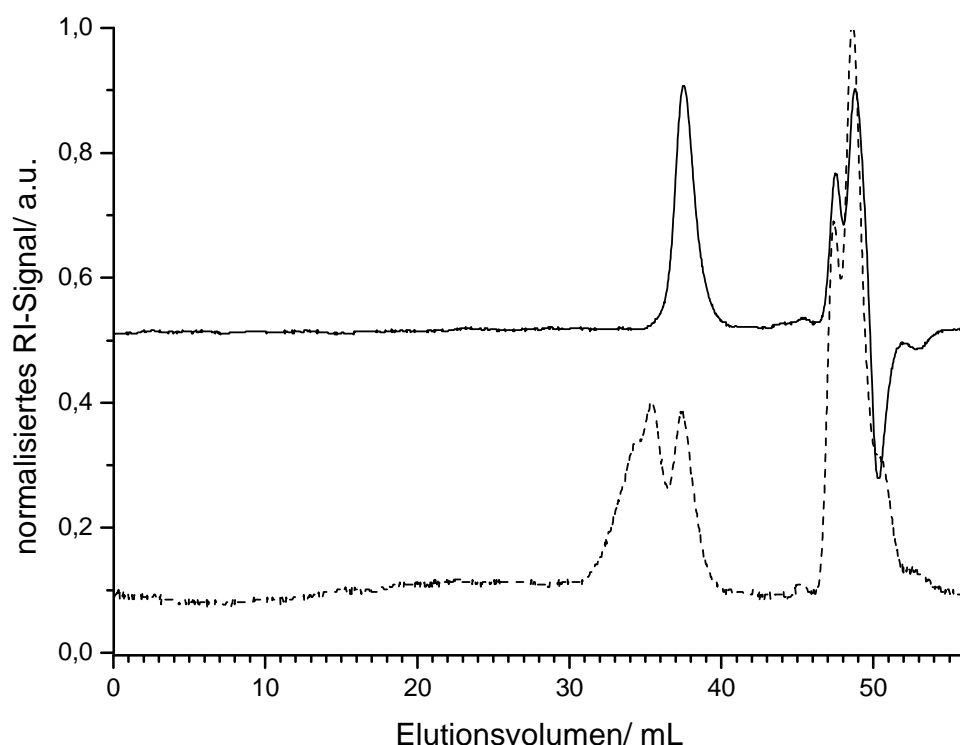
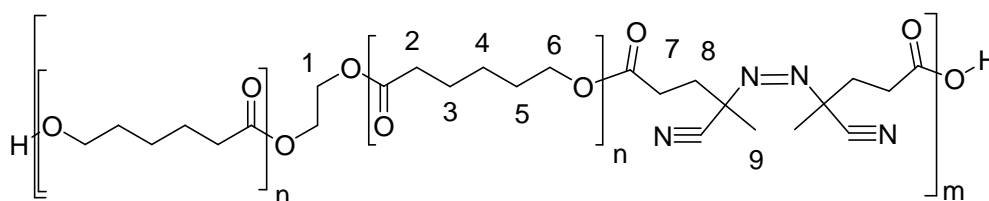


Abbildung 13: Überlagerung der GPC-Elutogramme des PCl16400 diols (oben, schwarz) und des PCl16400-Azo-Initiators (unten, gestrichelt). Gemessen in Tetrahydrofuran (Fluss = 0,8 mL/min), Toluol als interner Standard bei 48,8 mL.

Die hier dargestellte schwarze Kurve entspricht dem Polycaprolactondiol mit einer Molmasse von 16400 Da. In der blauen Kurve des PCl16400-Makroinitiators befindet sich an derselben Position ein Signal. Hierbei kann es sich um nicht umgesetztes Edukt oder einen Makrozyklus handeln. Dieser entsteht, wenn aufgrund der Verdünnung der Reaktionslösung die intramolekulare Kondensationsreaktionen bevorzugt ablaufen. Dieser Verdünnungseffekt konnte jedoch experimentell nicht umgangen werden, da bereits die Lösung der Polymerdirole aufgrund der hohen Molekularmasse eine hohe Viskosität aufwies. Eine weitere Erhöhung der Konzentration zur Begünstigung der intermolekularen Reaktionen würde zu Problemen bei der Durchmischung der Lösung führen. Dies hätte eine nicht homogene Reaktion zur Folge und würde ebenfalls zu ungewollten Nebenreaktionen führen. Der Einfluss eines nicht umgesetzten Anteils auf die Eigenschaften des Polymer-Azo-Initiators wird in der weiteren Diskussion genauer beschrieben.

Dieser Effekt trat nur bei der Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren mit dem höchsten Molekulargewicht auf. Alle weiteren Initiatoren konnten mit quantitativem Umsatz erhalten werden.

Der Einbau des Azo-Initiators in das Polykondensat wurde mittels ^1H -NMR Spektroskopie überprüft. In Abbildung 14 ist die Zuordnung der Protonensignale gezeigt. Als typische Signale für die Analyse wurden die Methoxyprotonen des PCI (Nr. 6 in Abbildung 14) mit den Protonen der Methylgruppe des ACPA (Nr. 9 in Abbildung 14) und den Protonen der Methylengruppen (7 und 8 in Abbildung 14) verglichen. Für den gezeigten PCI1660 Makro-azo-initiator wurde das theoretische Verhältnis PCI zu ACPA auf 8.7 bestimmt. Die Berechnung ausgehend von den ACPA Methylgruppen liefert ein Verhältnis von 7.5. Das Verhältnis aufgrund der Methylengruppen beträgt 11.1. Man sieht deutlich, dass die Bestimmung über die im Spektrum gut zu erkennende Methylengruppe das genauere Ergebnis liefert.



Schema 16: Struktur der synthetisierten Polymer-Azo-Initiatoren.

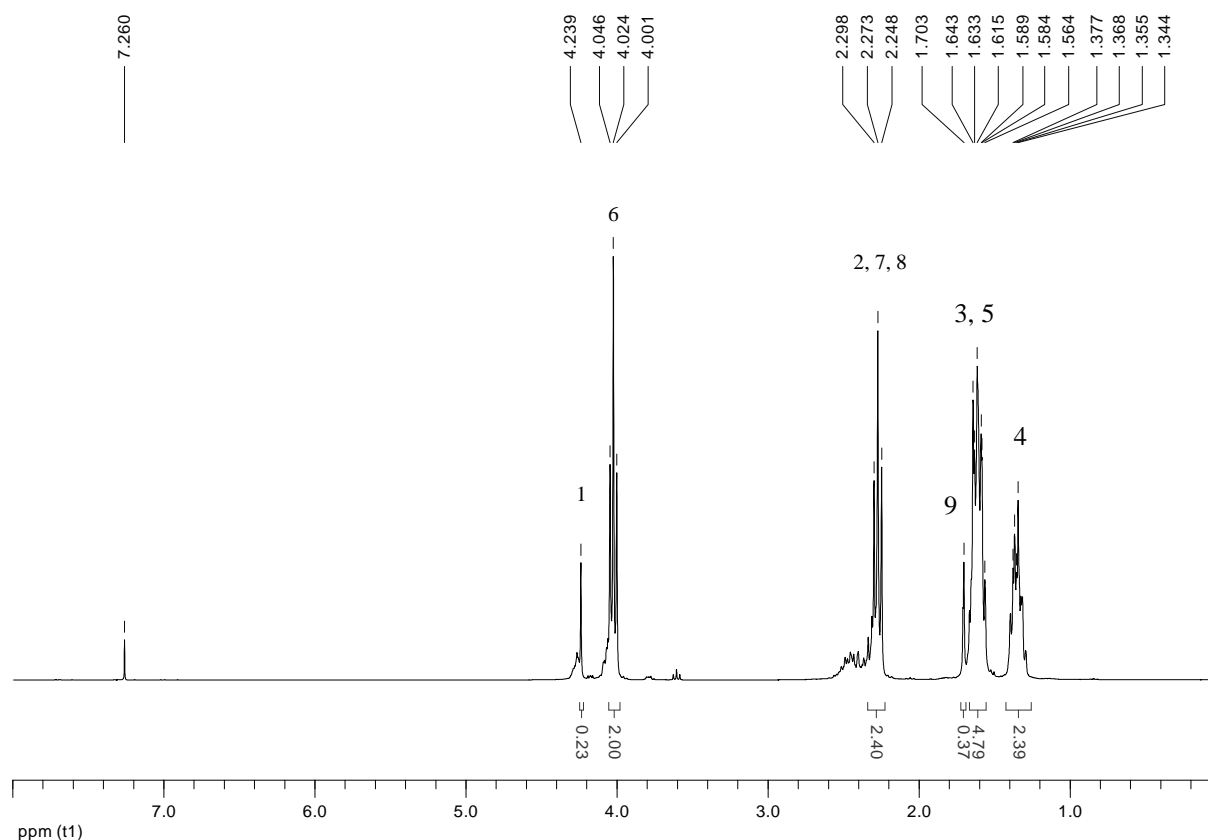


Abbildung 14: ^1H NMR Spektrum der polymeren azo initiatoren mit einer PCI segmentlänge von 1660Da. Signale bei $\delta = 4.02\text{ppm}$ (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$, PCI), $\delta = 2.27\text{ppm}$ (2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$, PCI und 6H, -CH_3 , ACPA) und $\delta = 1.70\text{ppm}$ (8H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2$, ACPA) wurden zur Auswertung verwendet.

Für die weiteren synthetisierten Polycaprolaton Makro-Azo-Initiatoren sind die ermittelten Werte im Diagramm in Abbildung 15 zusammengefasst. Die Entwicklung der ermittelten Zusammensetzung zeigt generell eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Abweichung bei höheren PCI zu ACPA Verhältnissen liegt in der Zunahme der Molmasse der Polycaprolacton-Segmente begründet. Dadurch wird das erwartete Signal für das Initiatorfragment anteilig immer geringer und es sinkt die Messgenauigkeit der verwendeten Methode. Der Messpunkt für das theoretische PCI zu ACPA Verhältnis von 1:40 entspricht einer Endgruppenanalyse für eine Polycaprolactonkette mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 9200$ Da. Bei höheren Molekulargewichten ist eine ausreichend genaue Auswertung der Integrale im Protonen-NMR nur eingeschränkt möglich.

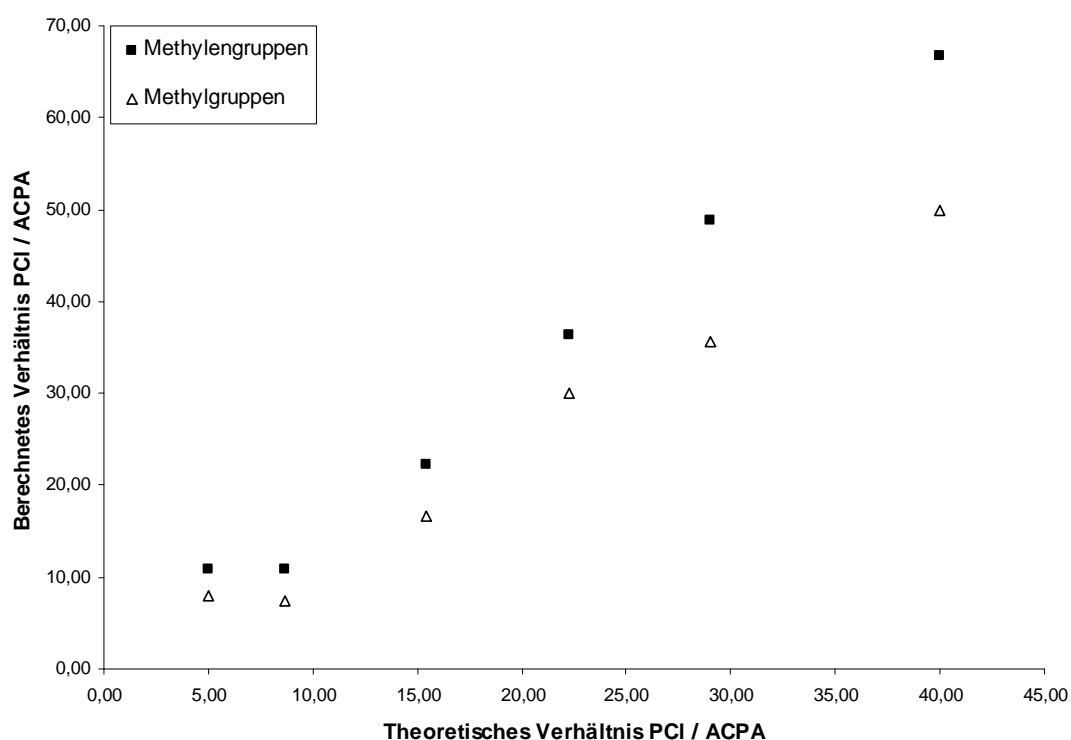


Abbildung 15: Bestimmung des eingebauten ACPA Anteils nach ^1H -NMR Spektroskopie.

In Ergänzung zu den vorangegangenen Charakterisierungsmethoden der Polymer-Azo-Initiatoren wurden auch thermische Analysen an den synthetisierten Produkten durchgeführt. Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) bietet die Möglichkeit, Gewichtsänderungen einer Probe beim Erhitzen zu untersuchen. Beobachtet kann hierbei zum Beispiel das Verdampfen von Lösungsmittelresten, aber auch die Zersetzung des Polymers bei ausreichend hohen Temperaturen. Im Falle der Polymer-Azo-Initiatoren ist aber auch die Zersetzung der Initiatorfragmente durch das Entweichen des entstandenen Stickstoffs zu beobachten. Dies

geschieht in einem engen Temperaturbereich, welcher für den jeweils verwendete Initiator charakteristisch ist. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Initiator kann im Bereich von 40 – 80°C zur Polymerisation eingesetzt werden. Entsprechend wurde die erste Stufe im relativen Massenverlust bis zu einer Temperatur von 150°C ausgewertet. In der folgenden Abbildung ist eine Messung des PCI7650MAI zu sehen. Der theoretische Anteil des Initiatorfragments an der Gesamtprobe beträgt 4 %. Wie aus der Abbildung zu entnehmen, konnte ein Masseverlust an Stickstoff von 0,5 % an der Gesamtprobe gemessen werden. Dieser Wert entspricht einem Massenanteil von 3 % Initiator im PCI-Azo-Initiator. Damit konnte der theoretische Anteil experimentell in guter Übereinstimmung bestätigt werden.

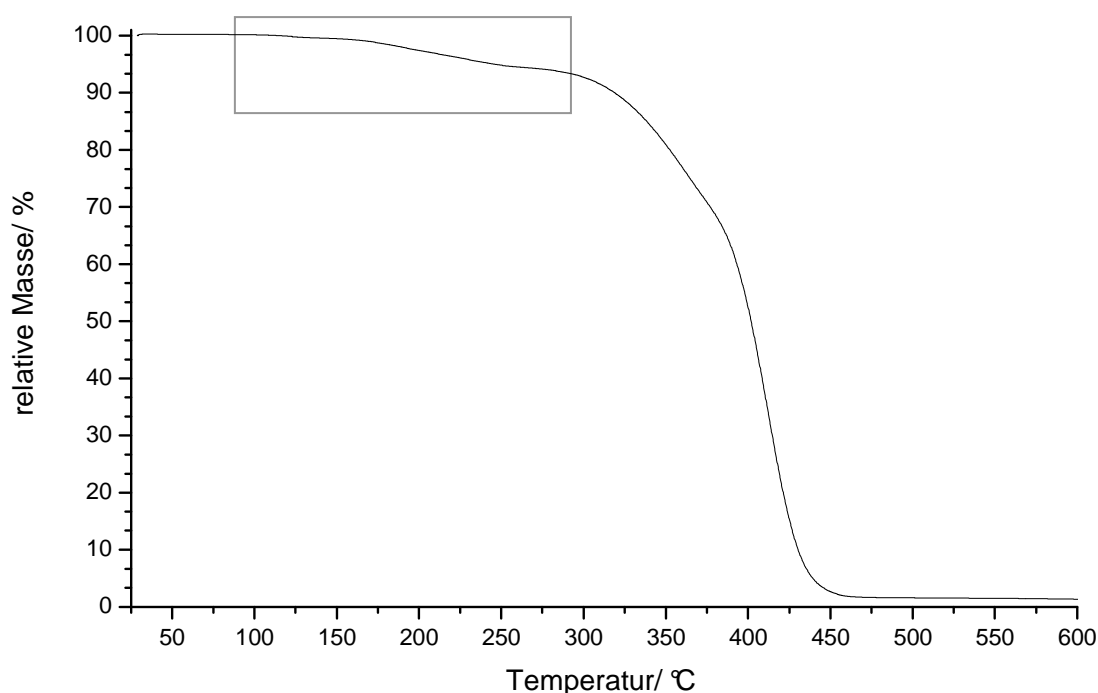


Abbildung 16: TGA des Polycaprolacton-Azo-Initiator mit einer Segmentlänge von 7650Da.

Entsprechend wurden auch die weiteren Polycaprolacton-Azo-Initiatoren untersucht. In der folgenden Abbildung 17 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

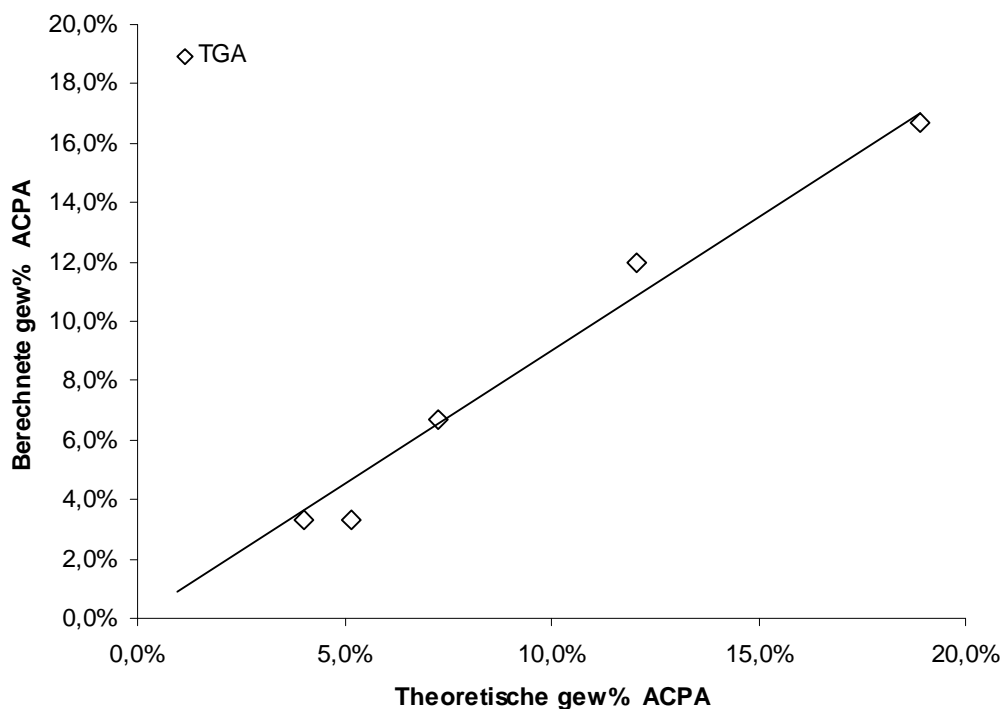


Abbildung 17: Auswertung der thermogavimetrischen Bestimmung des Azo-Initiatoranteils in den Polymer-Azo-Initiatoren.

Eine weitere thermische Analyse­methode stellt die dynamische Differentialkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetrie, DSC) dar. Dabei wird ein leerer Referenz­tiegel und die Probe in einem identischen Tiegel erhitzt. Aufgezeichnet wird der Unterschied im Wärmestrom der Probe, welcher nötig ist um beide Tiegel auf die gleiche Temperatur zu bringen. Zur Messung wird ein Temperaturprogramm aus Heiz- und Kühlphasen durchlaufen. Dabei können neben der temperaturabhängigen Wärmekapazität auch Phasenübergänge und andere exo- oder endotherme Umwandlungen beobachtet werden. Diese Möglichkeit kann bei der Charakterisierung der hier vorliegenden Polymer-Azo-Initiatoren genutzt werden. Bei der Initiatorzersetzung handelt es sich, bedingt durch die Bildung gasförmigen Stickstoffs, um einen stark exothermen Vorgang. Die zwei verbleibenden Kohlenstoffradikale können außerdem Rekombinieren, was ebenfalls zur Energiefreisetzung beiträgt. Da nicht alle bei der Initiatorzersetzung beteiligten Reaktionen energetisch genau abgeschätzt werden können, wurde eine Kalibration mit dem unfunktionalisierten Initiator Azo-bis-(cyanopentansäure) durchgeführt. Dazu wurden ca. 2mg der Substanz mittels DSC in einem Bereich von -100 °C bis 200 °C vermessen. Deutlich zu erkennen ist der stark exotherme Peak bei $T_{\text{zers.}} = 130\text{ °C}$. Zur Bestimmung der Zersetzungsenergie wurde der Bereich von 80°C bis 180°C integriert.

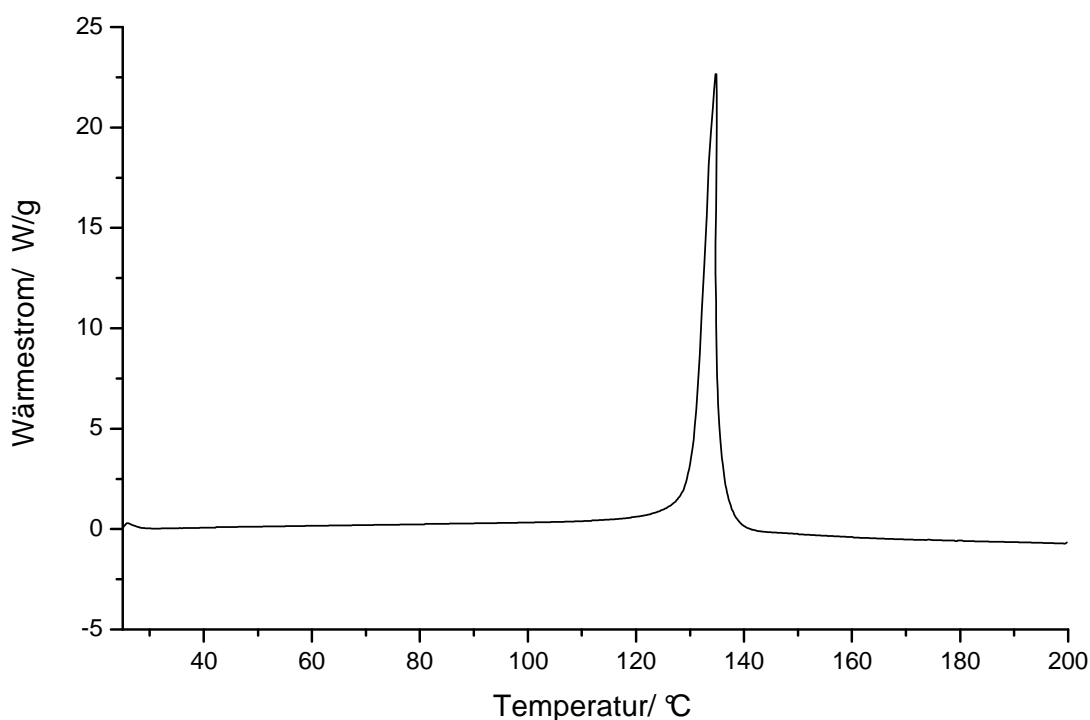


Abbildung 18: Thermogramm der Differentialkalorimetrie von Azo-bis-(cyanopentansäure).

Aus der Messung wurde eine Zersetzungsenthalpie von 626,6 J/g bestimmt. Bei einer Molekularmasse von 280,23 g/mol kann daraus die molekulare Zersetzungsenthalpie von 175,6 kJ/mol errechnet werden. In der Messung kann außerdem beobachtet werden, dass die Zersetzung innerhalb des ersten Heizzyklus quantitativ verlaufen ist und im zweiten Zyklus keine Energie freigesetzt wird.

Ausgehend davon wurde in den DSC Messungen der Polymer-Azo-Initiatoren ebenfalls der erste Heizzyklus ausgewertet. Eine charakteristische Messkurve ist in Abbildung 19 für einen Polycaprolacton-Azo-Initiator mit einer PCI-Segmentlänge von $M_n = 3800$ Da dargestellt.

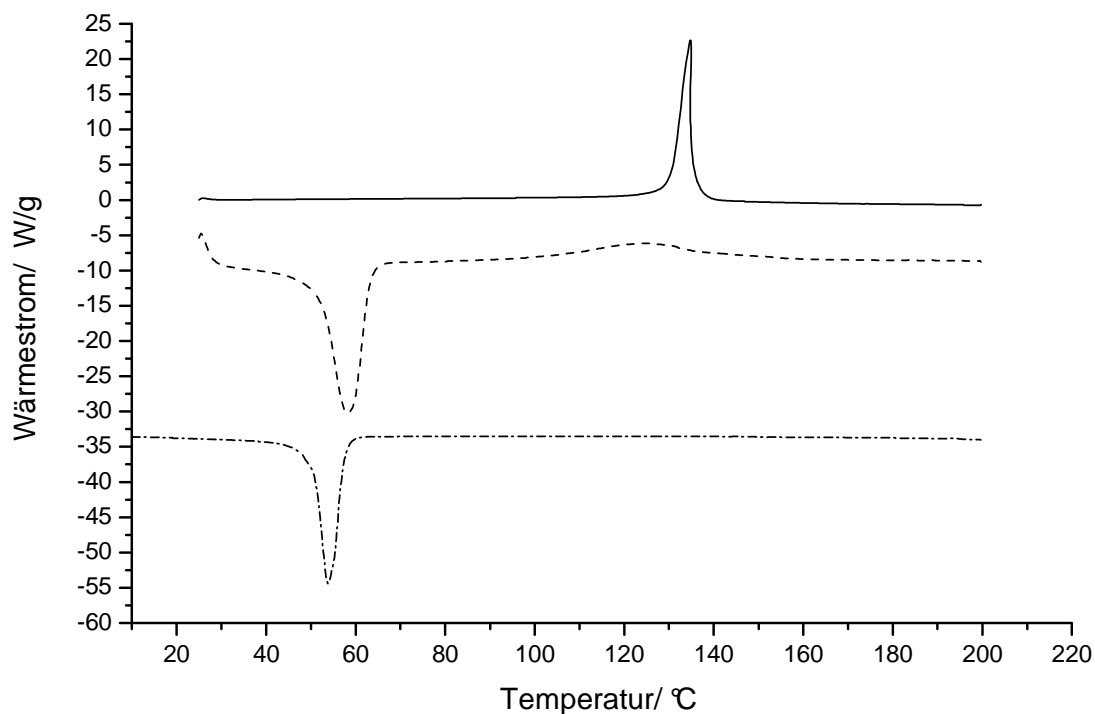


Abbildung 19: Thermogramm der differentialkalorimetrischen Messung der Probe NG060709-2 (PCI7650MAI), oben: Azo-bis-(cyanopentansäure); mitte: erste Heizkurve; unten: zweite Heizkurve.

In den DSC Thermogrammen kann zum einen der für Polycaprolacton typische Schmelzpunkt bei 54 °C bestimmt werden. Außerdem ist wie erwartet in der ersten Aufheizkurve zwischen 80 und 180 °C ein exothermer Vorgang zu beobachten, welcher der Zersetzung des Azo-Initiators entspricht. Die freigesetzte Energie beträgt bei dieser Probe 34,6 J/g. Durch Vergleich mit der Zersetzungsenergie des freien Initiators ACPA kann daraus ein Gehalt von 5,5 gew% festgestellt werden. Der theoretisch errechnete Wert für diese Probe liegt bei 4,0 gew% und zeigt somit eine gute Übereinstimmung. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der theoretisch erwartete Anteil an ACPA in den Polymer-Azo-Initiator eingebaut wurde. Auch hier werden die ermittelten Anteile für die weiteren synthetisierten PCl-Azo-Initiatoren in einem Diagramm zusammengefasst.

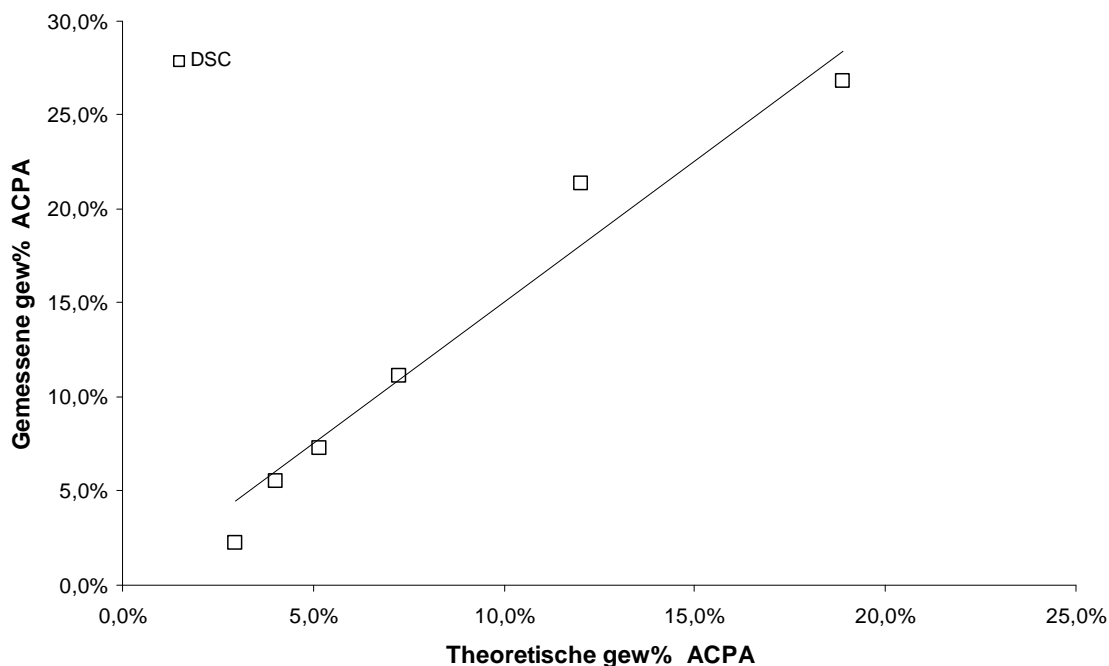


Abbildung 20: Zusammenfassung der aus dynamischer Differentialkalorimetrie bestimmten Azo-Initiatoranteils in den Polymer-Azo-Initiatoren.

Im Gegensatz zu der thermogravimetrischen Bestimmung wurde hier tendenziell ein größerer Anteil an ACPA gemessen.

Die Abweichung ist in einer eingeschränkten Vergleichbarkeit der Kalibration mit ACPA und den Messungen der Polymer-azo-initiatoren zu suchen. Wird reines ACPA erhitzt, kommt es zu einer Spaltung des Moleküls unter der Freisetzung von Stickstoff und der Rekombination der beiden Kohlenstoffradikale. Dies geschieht analog bei den Polymer-azo-initiatoren. Ein wesentlicher Unterschied besteht bei den Reaktionsprodukten. Während bei den Polymer-azo-initiatoren weiterhin langkettige Polymere vorliegen, entsteht bei der Zersetzung von ACPA vor allem niedermolekulare Reaktionsprodukte. Diese sind teilweise flüchtig und verdampfen im vermessenen Temperaturbereich. Dieser Phasenübergang vermindert die gemessene Zersetzungsenthalpie um die Verdampfungsenthalpie. Eine Korrektur dieses Wertes ist jedoch nur durch Wechsel zu einer anderen Kalibrationssubstanz möglich. Ideal wäre ein Polymer-Azo-Initiator mit bekannter Zusammensetzung, da hierbei vergleichbare Vorgänge wie bei den zu messenden Substanzen auftreten. Dies wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Experimente nicht durchgeführt, da bereits alternative Charakterisierungsmethoden zur Verfügung standen.

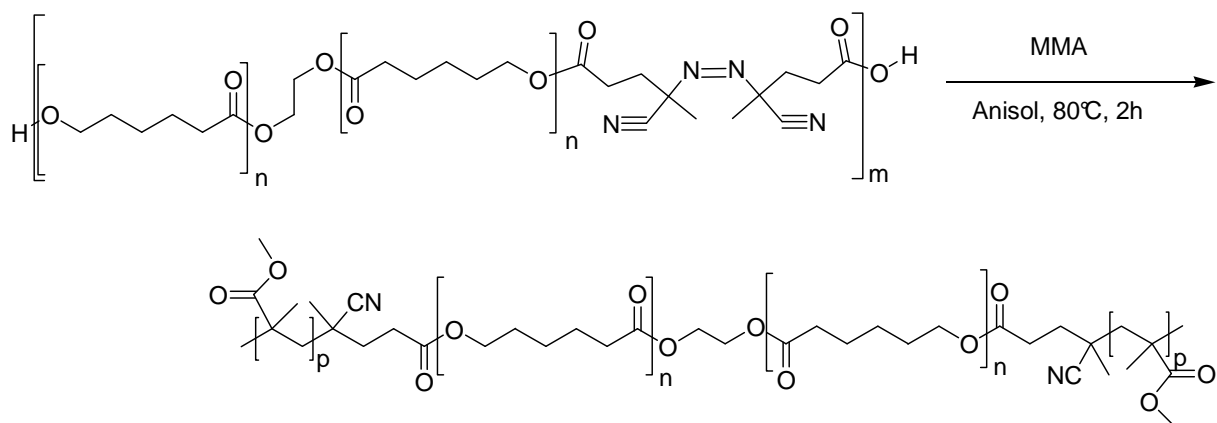
Nach der Synthese der Polycaprolacton-azo-initiatoren wurde in diesem Abschnitt die Charakterisierung mittels GPC, NMR, TGA und DSC beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass die Polykondensation von Polycaprolacton-diole mit einer Molekularmasse bis zu $M_n = 7650$ Da und dem Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) unter den gewählten Bedingungen quantitativ verläuft und keine unfunktionalisierten Polymer-diole zurückbleiben. Es wurden im Rahmen der diskutierten Messgenauigkeiten die erwarteten Zusammensetzungen bestätigt. Einzig der Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren mit sehr hohen Molekulargewichten konnte aus den genannten Gründen die Bildung von Nebenprodukten beobachtet werden.

Die Anwendung der Polycaprolacton-azo-initiatoren in der radikalischen Polymerisation vinyllische Monomere zu Blockcopolymeren wird in den nachfolgenden Kapiteln beschrieben.

5.3 *PMMA-PCl Blockcopolymere aus PCl-Azo-Initiatoren*

Die Polycaprolacton-Azo-Initiatoren können analog zu konventionellen Azo-Initiatoren, wie z.B. Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) in einer freien radikalischen Polymerisation eingesetzt werden. Im Gegensatz zu AIBN entstehen jedoch keine Homopolymere des verwendeten Vinylmonomers. Beim Zerfall eines Polymer-Azo-Initiators entstehen Makroradikale, welche durch Reaktion mit dem Monomer und anschließender Kettenwachstumsreaktion ein Blockcopolymer liefern. Dieses besteht aus dem ursprünglichen Polymersegment und der neu entstandenen Polymerkette.

Im Falle der hier verwendeten Polycaprolacton-Azo-Initiatoren mit mehreren Initiatoreinheiten in der Hauptkette entstehen beim Zerfall Makro-Diradikale. Durch Kettenwachstum an beiden Kettenenden bilden sich Triblockcopolymere. Aufgrund von Rekombinationsreaktionen ist weiterhin die Bildung von Multiblockcopolymeren denkbar. In Schema 17 ist die Reaktionsgleichung der Polymerisation dargestellt.



Schema 17: Polymerisation von MMA, initiiert durch PCI-Azo-Initiator.

5.3.1 Synthese der PMMA-b-PCI-Blockcopolymere

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Polycaprolacton-Azo-Initiatoren mit PCI-segmenten mit einem Molekulargewicht von 1000 Da, 1660 Da, 3800 Da, 7650 Da und 16400 Da synthetisiert. Diese wurden jeweils mit verschiedenen Äquivalenten Methylmethacrylat (MMA) in einer radikalischen Polymerisation umgesetzt. Dazu wurde der Initiator in Anisol gelöst. Nach der Zugabe des entstabilisierten MMA wurde die Lösung für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Chloroform verdünnt und das Rohprodukt in Methanol ausgefällt. Eine weitere Aufreinigung erfolgte durch erneutes Auflösen in Tetrahydrofuran und Ausfällen in gekühltem Pentan. Für die durchgeführten Experimente konnten Ausbeuten im Bereich von 70 bis 100% nach Aufarbeitung erzielt werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Polymerisationen quantitativ verlaufen sind.

Detaillierte Ergebnisse der Polymerisationen sind in den nachfolgenden Tabellen 5 bis 9 zusammengefasst.

Tabelle 5: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1000-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10°C) ausgefällt.

PCI1000MAI	$m_{\text{Initiator}} / \text{g}$	MMA /eq	$m \text{ MMA}$ /g	Ausbeute /%	M_n /Da	Anteil PCI /mol%
NG070809-1	0,2	20	0,36	90	15600	28
NG070809-2	0,2	40	0,73	83	24700	16
NG070809-3	0,2	60	1,09	83	35150	11
NG070809-4	0,2	100	1,82	92	45400	6
NG030809-2	0,2	130	2,31	76	55800	5

Tabelle 6: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1660-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI1660MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	Ausbeute /%	Mn /Da	Anteil PCI /mol%
NG160310-4	4	8	1,93	59	15200	60
NG160310-3	3	20	3,62	88	14200	36
NG160310-2	2	30	3,62	96	14700	27
NG160310-1	1	60	3,62	97	20500	16
NG180310-2	1	100	6,03	84	29900	9
NG180310-1	0,5	200	6,03	76	42600	5

Tabelle 7: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI3800MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	Ausbeute /%	Mn /Da	Anteil PCI /mol%
NG080310-1	3	11	0,87	71	16000	77
NG160210-1	3	33	2,61	83	21050	51
NG180210-1	1	99	2,61	84	23000	27
NG220310-2	1	150	3,95	76	35900	15
NG080310-2	1	200	5,27	72	55500	10
NG220310-1	0,5	400	5,27	73	58400	7

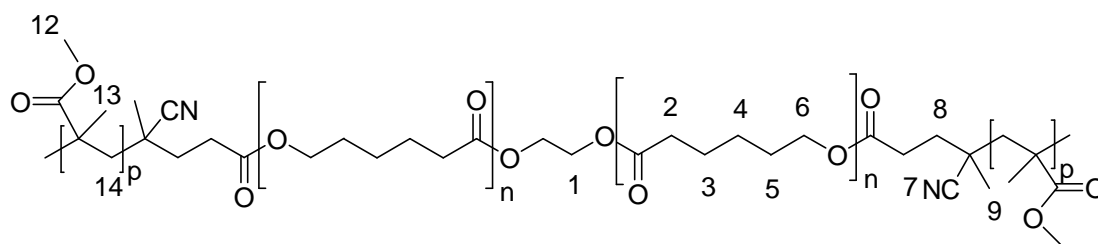
Tabelle 8: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI7650-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI7650MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	Ausbeute /%	Mn /Da	Anteil PCI /mol%
NG130809-1	0,3	30	0,12	100	15700	67
NG130809-2	0,3	60	0,24	91	20100	50
NG290709-1	0,48	100	0,62	86	23500	43
NG130809-3	0,3	120	0,47	79	23300	38
NG130809-4	0,3	150	0,59	60	22200	42

Tabelle 9: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI16400-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2h bei 80°C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10°C) ausgefällt.

PCI164000MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	Ausbeute /%	Mn /Da	Anteil PCI /mol%
NG180809-1	1,5	80	0,73	95	29800	74
NG180809-2	1,5	130	1,19	81	35400	62
NG180809-3	1,5	180	1,65	80	32800	59
NG180809-4	1,5	230	2,11	79	33400	54

Die Zusammensetzung der erhaltenen Copolymere wurden über ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden die Integrale der charakteristischen Signale für Polycaprolacton ($\delta = 4.02\text{ppm}$ (2H, -CH₂-O, H6) und Polymethylmethacrylat ($\delta = 3.56\text{ppm}$ (3H, CH₃-O, H12) miteinander verglichen. Ein Beispielspektrum der Probe NG160210-1 ist in der Abbildung 21 dargestellt



Schema 18: Struktur der hergestellten PMMA-b-PCI-b-PMMA Triblockcopolymer.

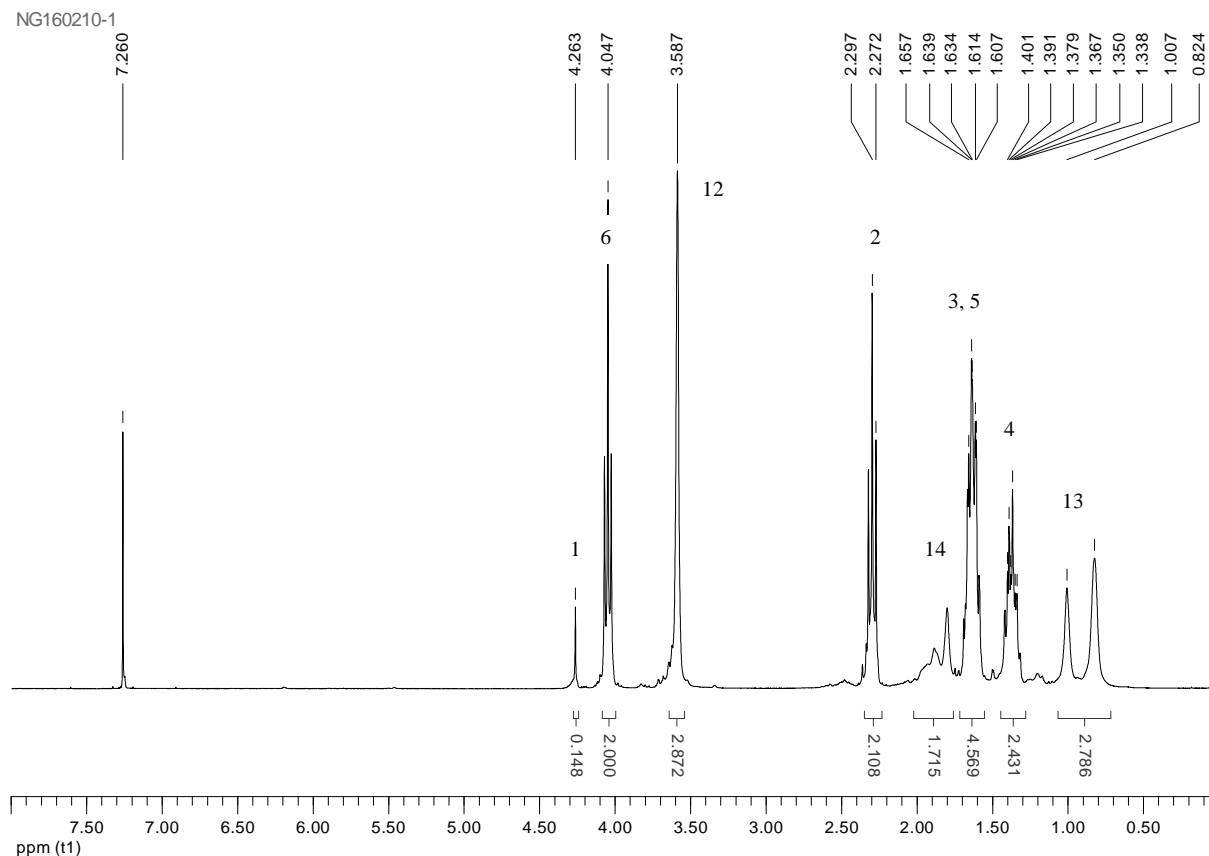


Abbildung 21: ^1H -NMR Spektrum der Probe NG160210-1. Initiator PCI3800MAI, Polymerisation von MMA in Anisol für 2h bei 80°C .

Das aus der Eduktzusammensetzung berechnete, theoretische Verhältnis der Monomerbausteine im erhaltenen Produkt beträgt 1:1. Zur Bestimmung der Produktzusammensetzung wurden die Integrale des Signals der Methylengruppe ($\delta = 4,05\text{ppm}$) des Polycaprolactons = 2 gesetzt. Das Integral für die Methoxygruppe des PMMA bei $\delta = 3,59\text{ppm}$ beträgt nun 2,87. Aus diesen beiden Werten kann ein Anteil von PCI im Blockcopolymer von 51% bestimmt werden. Dies entspricht sehr gut dem erwarteten Verhältnis von 1:1. Analog wurden auch alle weiteren Copolymere auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse werden in der folgenden Abbildung 22 zusammengefasst.

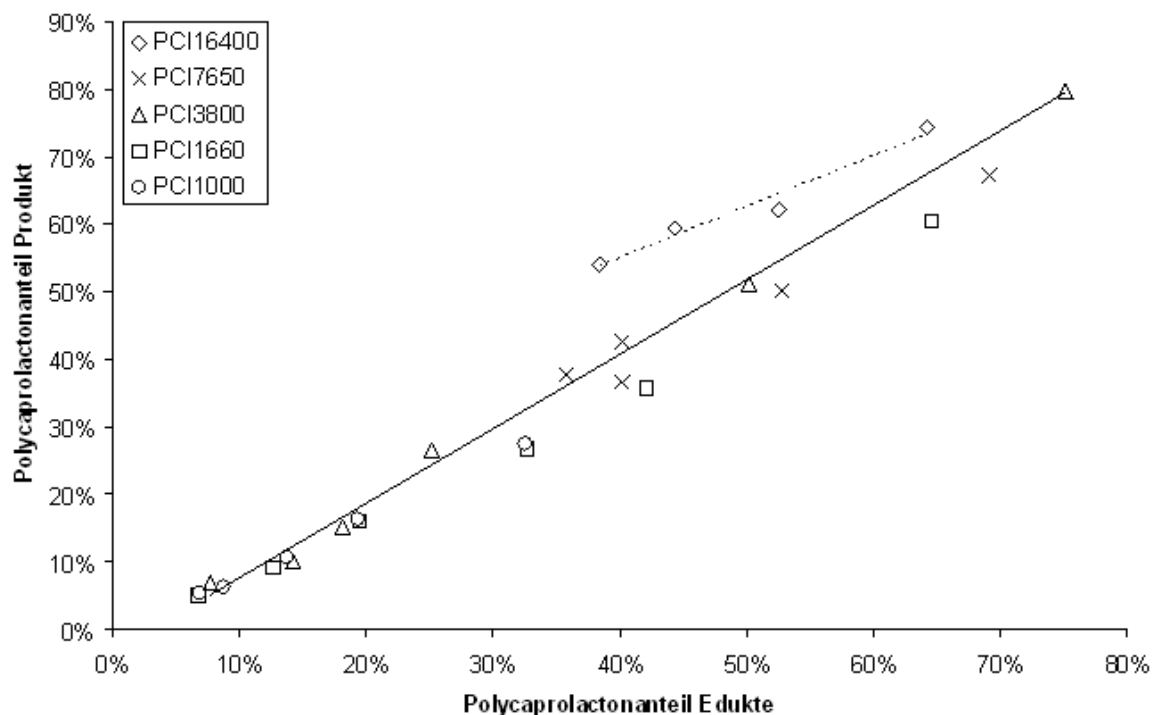


Abbildung 22: Polycaprolactonanteil der synthetisierten Blockcopolymeren.

Aus der Auftragung der PCI-Anteile in den Blockcopolymeren gegen den PCI-Anteil der Edukte kann der quantitative Einbau der Methylmethacrylat-Einheiten abgeleitet werden (durchgehende Trendlinie). Allein die Messreihe der Proben, welche mit dem PCI16400MAI synthetisiert wurden weicht von diesem Trend ab (gestrichelte Trendlinie). Dies ist die Folge der in Abschnitt 5.2.2 besprochenen Bildung von Nebenprodukten bei der Polykondensation von ACPC mit den Polycaprolacton-diolen. Dadurch wird die Effizienz als Initiator vermindert. Diese Einschränkungen traten bei den anderen verwendeten Makroinitiatoren nicht auf.

Die erfolgreiche Umsetzung zu Blockcopolymeren kann mittels Gelpermeationschromatografie verfolgt werden. Dazu wurde die Entwicklung der mittleren Molekulargewichte überprüft.

In der Abbildung 23 sind zuerst die Elugramme des PCI3800diols und dem daraus erhaltenen PCI3800-Azo-Initiator ($M_n = 21300$ Da) dargestellt. Weiterhin sind die Elugramme der Blockcopolymeren dargestellt. Beginnend bei einem Monomer- zu Initiatorverhältnis von 400:1 (obere Kurve) bis zu einem Verhältnis von 11:1 (untere Kurve).

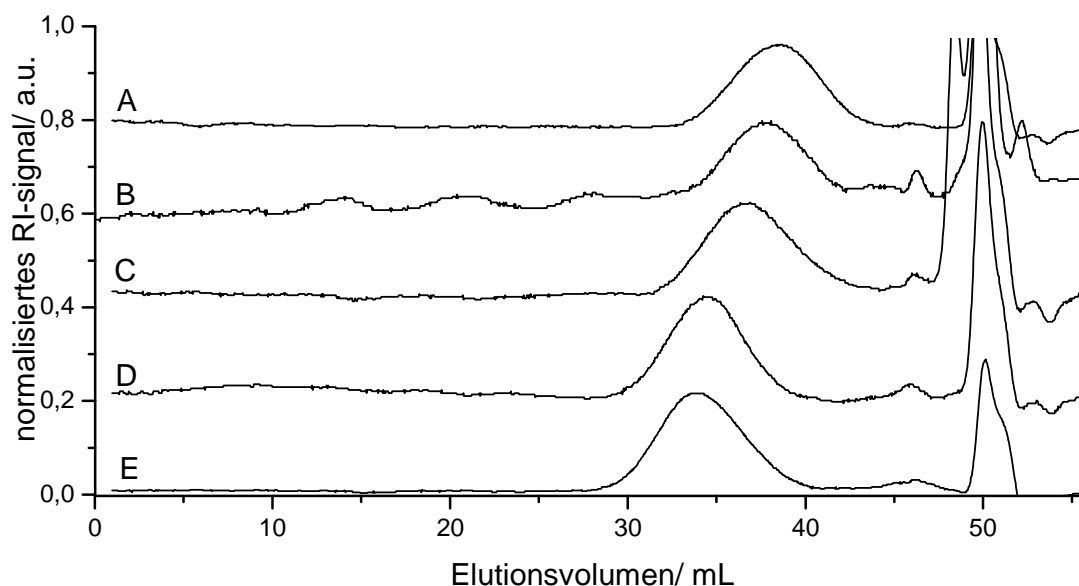


Abbildung 23: Überlagerung der GPC-Elugramme der PCI-PMMA Blockcopolymere, erhalten durch Polymerisation von MMA, initiiert mit dem PCI3800-Azo-Initiator. Verhältnis Monomer zu Initiator, mittleres Molekulargewicht: A: 11:1, $M_n = 16000$ Da; B: 33:1, $M_n = 21050$ Da; C: 99:1, $M_n = 23000$ Da; D: 200:1, $M_n = 55500$ Da; E: 400:1, $M_n = 58400$ Da.

Die mittleren Molekulargewichte der Blockcopolymere verändern sich dabei von 58400 Da für den Ansatz mit dem höchsten Monomeranteil (400:1) kontinuierlich zu 16000 Da für den Ansatz mit nur 11 Äquivalenten Monomer pro Initiator.

Dieses Experiment zeigt, dass der Initiator wie gewünscht in Polycaprolacton-Diradikale zerfällt. Das hier erhaltene mittlere Molekulargewicht des Blockcopolymers ist geringer als das des Polymer-Azo-Initiators (21300 Da). Gleichzeitig ist es höher als das der ursprünglichen Polycaprolactodiole (3800 Da). Das gemessene mittlere Molekulargewicht von 16000 Da liegt zwischen diesen beiden Werten, da das gebildete Polycaprolacton-Diradikal jeweils um wenige Monomereinheiten verlängert wurde.

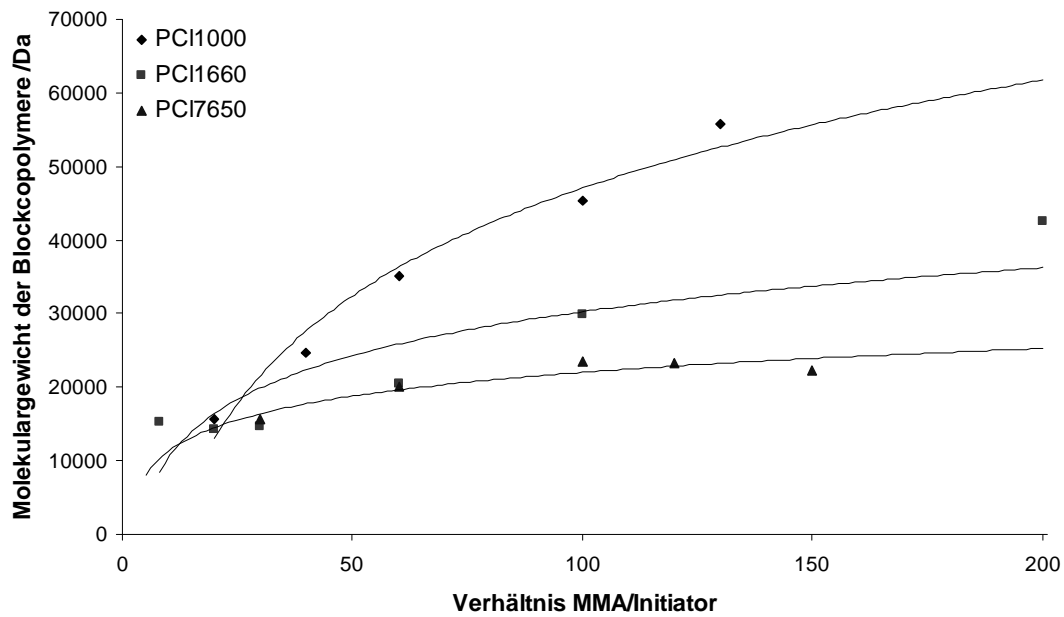
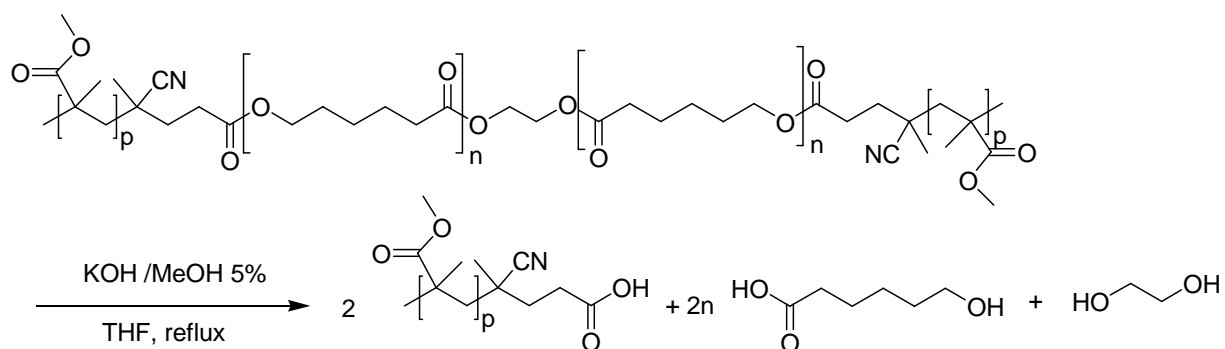


Abbildung 24: Entwicklung der mittleren Molekularmasse M_n der Blockcopolymere bei Erhöhung der Monomerkonzentration.

Wie erwartet beobachtet man bei weiterer Erhöhung der Monomerkonzentration eine Erhöhung der mittleren Molekulargewichte der Produkte. In Abbildung 24 sind die erhaltenen mittleren Molekulargewichte der Blockcopolymere als Funktion des eingesetzten Monomer- zu Initiatorverhältnis dargestellt. Dabei ist das typische Verhalten einer freien radikalischen Polymerisation zu erkennen

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung der Blockcopolymere und zum Nachweis der chemischen Verknüpfung der PMMA- und PCI-Segmente wurden die Proben einem stark alkalischen Medium ausgesetzt. Dabei kommt es zur Hydrolyse des Polycaprolactons, während die Kettenlänge der PMMA-Segmente unverändert bleibt.^[69]

Das verwendete Tetrahydrofuran dient dabei als Lösungsmittel für das Polymer. Dadurch wird die Zugänglichkeit der Hydroxydionen zu den Estergruppen des eigentlich hydrophoben Polymers verbessert und die Abbaurate erhöht.



Schema 19: alkalische Hydrolyse von PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymere.

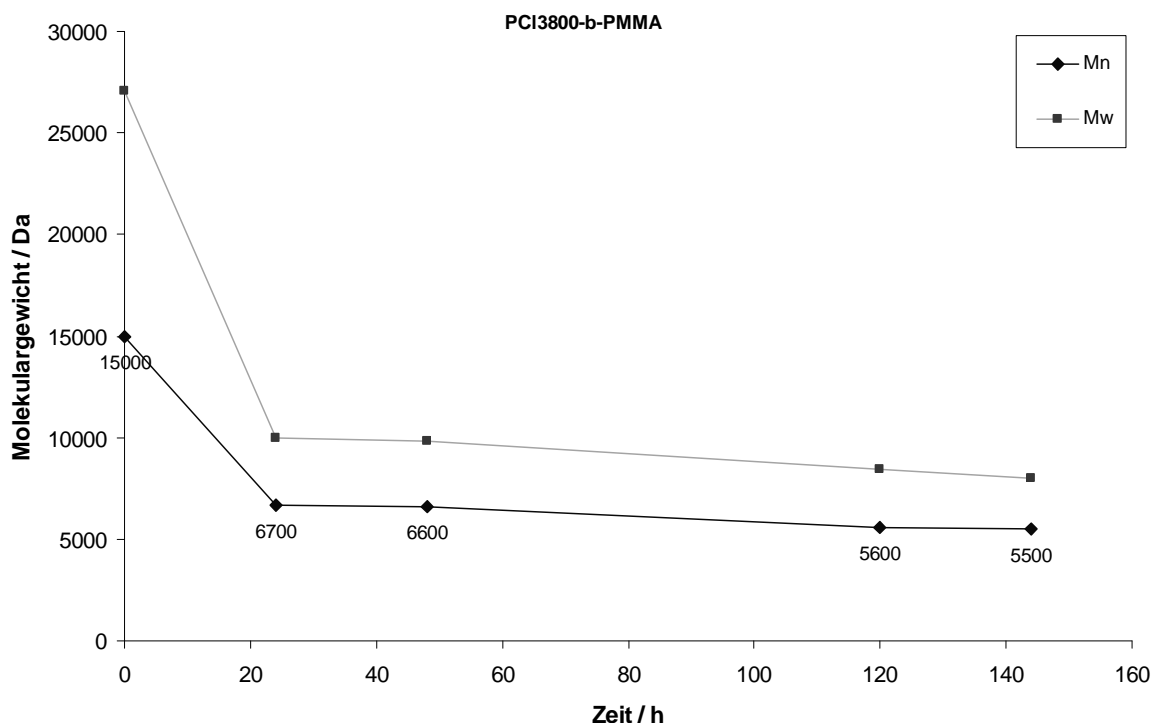


Abbildung 25: Entwicklung der mittleren Molekulargewichte des PMMA-b-PCI3800-b-PMMA Blockcopolymers bei der alkalischen Hydrolyse.

Die Hydrolyse des PCI3800-b-PMMA Copolymers mit einem PMMA-Anteil von 49% zeigt anfangs einen sehr schnellen Abbau der mittleren Molekularmasse. Bereits nach einem Tag fällt es von $M_n = 15000$ Da auf $M_n = 6700$ Da. Dies entspricht im Wesentlichen der Spaltung des Triblockcopolymers im mittleren Polycaprolactonsegment. Außerdem wurde bereits hier ein Teil der Polycaprolactonkette hydrolysiert. In der folgenden Zeit wird das mittlere Molekulargewicht langsam weiter verringert und stabilisiert sich bei $M_n = 5500$ Da. Dieser Wert entspricht der Kettenlänge der PMMA-Segmente. Das mittlere Molekulargewicht des ursprünglichen Blockcopolymers von $M_n = 15000$ Da kann jetzt aus einer Einheit Polycaprolacton-Diol mit $M_n = 3800$ Da und zwei Einheiten Polymethylmethacrylat mit $M_n = 5500$ Da rekonstruiert werden. Die Summe von $M_n = 14800$ Da korreliert sehr gut mit dem Gesamtmolekulargewicht von $M_n = 15000$ Da. Damit ist die postulierte Struktur eines Triblockcopolymers der Form PMMA-b-PCI-b-PMMA bestätigt.

Die analoge Hydrolyse wurde auch für das PMMA-b-PCI1660-b-PMMA Copolymer durchgeführt. Der erhaltene Abbau des mittleren Molekulargewichtes wird in Abbildung 26 dargestellt.

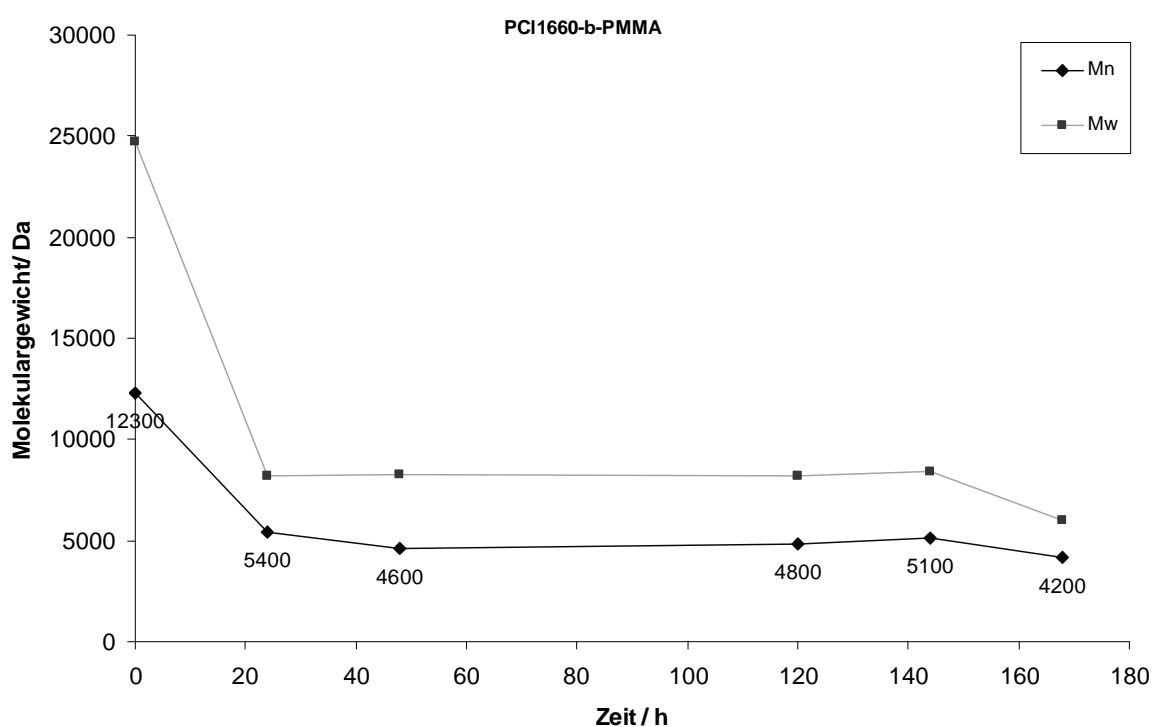


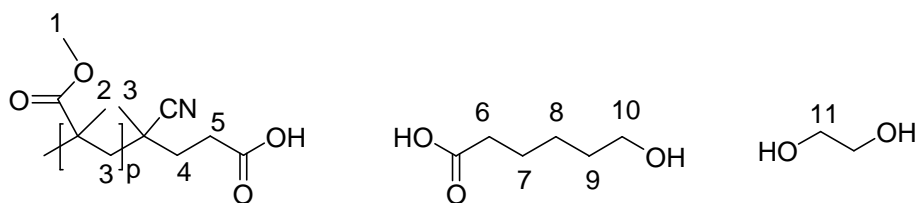
Abbildung 26: Hydrolyse des PCI1660-b-PMMA Blockcopolymers.

Auch hier kann die ursprüngliche Molekularmasse von $M_n = 12300$ Da aus einem Block Polycaprolactondiol ($M_n = 1660$ Da) und zwei Segmenten PMMA ($M_n = 5000$ Da)

rekonstruiert werden. Die Summe beträgt $M_n = 11660$ Da und weicht damit nur gering von der gemessenen Molekularmasse für das Triblockcopolymer ab.

Zusätzlich zeigen diese Abbaustudien, dass wie erwartet nur der Polycaprolacton-Block hydrolytisch abgebaut werden kann und kurze Polymethylmethacrylat-Segmente zurückbleiben. Eine Hydrolyse der PMMA-Einheiten zu Polymethacrylat-Einheiten ist als Gleichgewichtsreaktion durch den Überschuss an Methanol stark gehemmt und wurde nicht beobachtet.

Diese Vermutung konnte auch über die Protonen-NMR-Spektren der Hydrolyseprodukte bestätigt werden. Im Schema 20 sind die erwarteten Hydrolyseprodukte dargestellt.



Schema 20: Strukturen der Produkte der alkalischen Hydrolyse der PMMA-b-PCl-b-PMMA Blockcopolymere.

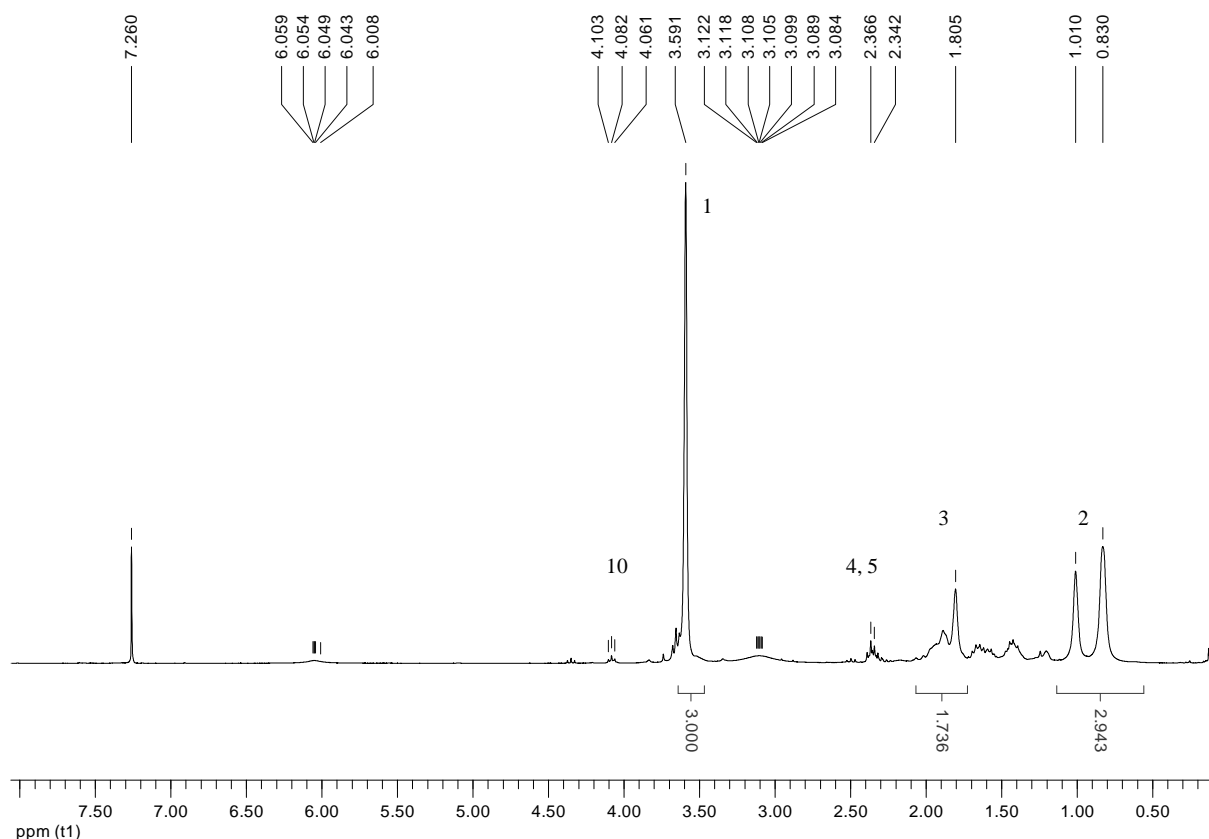


Abbildung 27: Protonen-NMR Spektrum der Hydrolyseprodukte des PMMA-b-PCl3800-b-PMMA Blockcopolymers. (NG040510-1, entspricht Hydrolyse der Probe NG160210-1.

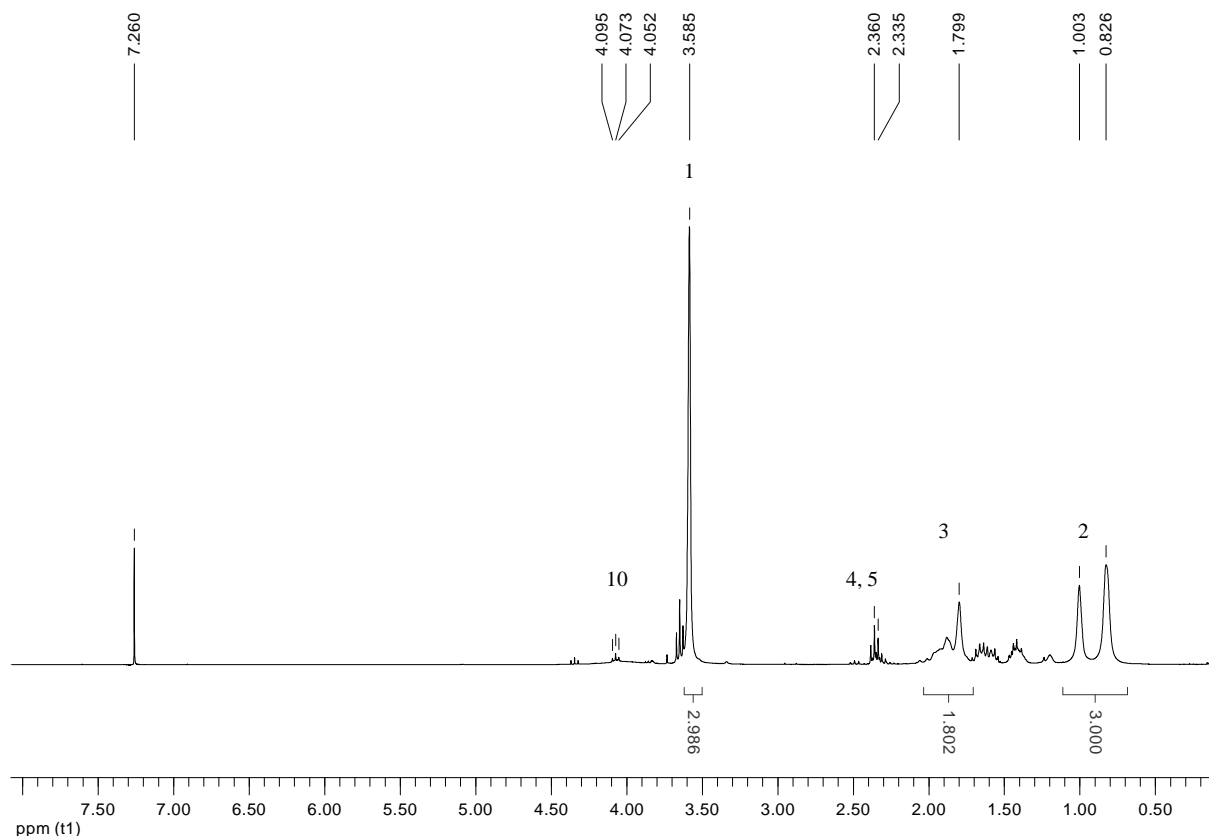


Abbildung 28: Protonen-NMR Spektrum der Hydrolyseprodukte des PMMA-b-PCl1660-b-PMMA Blockcopolymers. (NG040510-2, entspricht Hydrolyse der Probe NG160310-3).

In beiden NMR-Spektren können die Signale des Polymethylmethacrylat eindeutig identifiziert werden. Die Signale für die Polycaprolactonprotonen sind nur in sehr geringer Intensität zu sehen (C10H bei $\delta = 4.07\text{ppm}$), da diese löslichen Hydrolyseprodukte bei der Aufarbeitung entfernt wurden.

Die Modifikation der Reaktionsführung zur Herstellung eines vollständig abbaubaren Copolymers wird im Kapitel 5.4 beschrieben.

5.3.2 Physikalische Eigenschaften der Blockcopolymere

Ein wesentlicher Unterschied zwischen PMMA und Polycaprolacton ist die Oberflächenhärte. PCl ist sehr weich und seine mechanische Stabilität vergleichbar mit Kerzenwachs. PMMA hingegen ist ein hartes Material und bekannt für seine Kratzfestigkeit.

Um nun die Härte der hergestellten Blockcopolymere zu untersuchen wurden Härtetests nach VICKERS durchgeführt. Dazu wurden 0,1 g Polymer in 0,4 mL Chloroform aufgelöst und in einen Teflonring als Form getropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wurden die Filme zur vollständigen Trocknung 12 Stunden bei 80 °C im

Trockenofen gelagert. Die Messungen wurden an einem *Leica* Mikroskop, ausgestattet mit einem *Vickers*-Härtetester, durchgeführt. Dazu wird eine definiert geformte Diamantpyramide mit einer einstellbaren Kraft auf die Oberfläche des Probekörpers gedrückt. Der entstandene Abdruck kann anschließend unter dem Mikroskop vermessen und in eine entsprechende Härte auf der Vickersskala umgerechnet werden. Im nachfolgenden Diagramm ist der beobachtete Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Oberflächenhärte grafisch dargestellt.

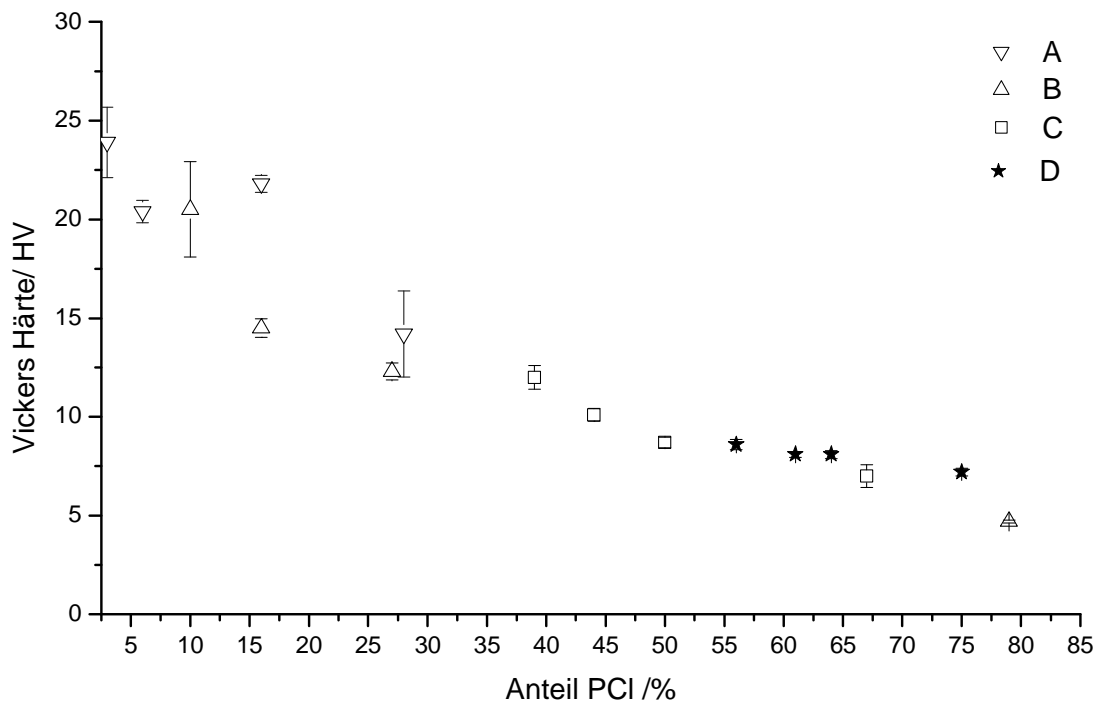


Abbildung 29: Einfluss der Copolymerzusammensetzung auf die Oberflächenhärte (nach Vickers). A: PCI-Segmentlänge 1000Da, B: PCI-Segmentlänge 3800Da, C: PCI-Segmentlänge 7650Da, D: PCI-Segmentlänge 16400Da.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der absolute Anteil des Polycaprolactons die Härte des Blockcopolymers bestimmt und nicht die Blocklänge der einzelnen PMMA- bzw. PCI-segmente. Zur Herstellung dieser Blockcopolymeren wurden Polymer-Azo-Initiatoren mit PCI-segmentlängen von 1000 Da, 1660 Da, 3800 Da, 7650 Da und 16400 Da verwendet, aber es ist kein Einfluss auf die Oberflächenhärte erkennbar. Es befinden sich alle Messwerte auf einer Masterkurve.

Diese Messungen bestätigen, dass bezogen auf die Oberflächenhärte jeder Polycaprolacton-Azo-Initiator zur Synthese von Blockcopolymeren verwendet werden kann. Die resultierende Härte hängt nur von der Zusammensetzung des Blockcopolymers ab.

Die Ursache liegt im Größenunterschied von Diamantstempel und den Polymerdomänen. Der Diamantstempel setzt eine deutlich größere Fläche unter Druck. Somit erhält man für die Oberflächenhärte den gewünschten makroskopischen Mittelwert über die gesamte Struktur.

Die unterschiedliche Ausbildung von kristallinen Bereichen im Blockcopolymer kann direkt an den hergestellten Filmen beobachtet werden. Aufgrund seines amorphen Charakters ist PMMA ein hochtransparentes Material. Polycaprolacton hingegen ist meist teilkristallin und erscheint daher opak. Für einen qualitativen Vergleich wurden Filme mit einer Dicke von jeweils 0,2mm aus Lösung hergestellt. Nach dem Vortrocknen wurden sie bei 80°C über Nacht vollständig vom Lösungsmittel befreit. In den nachfolgenden Abbildungen können die Ergebnisse verglichen werden.

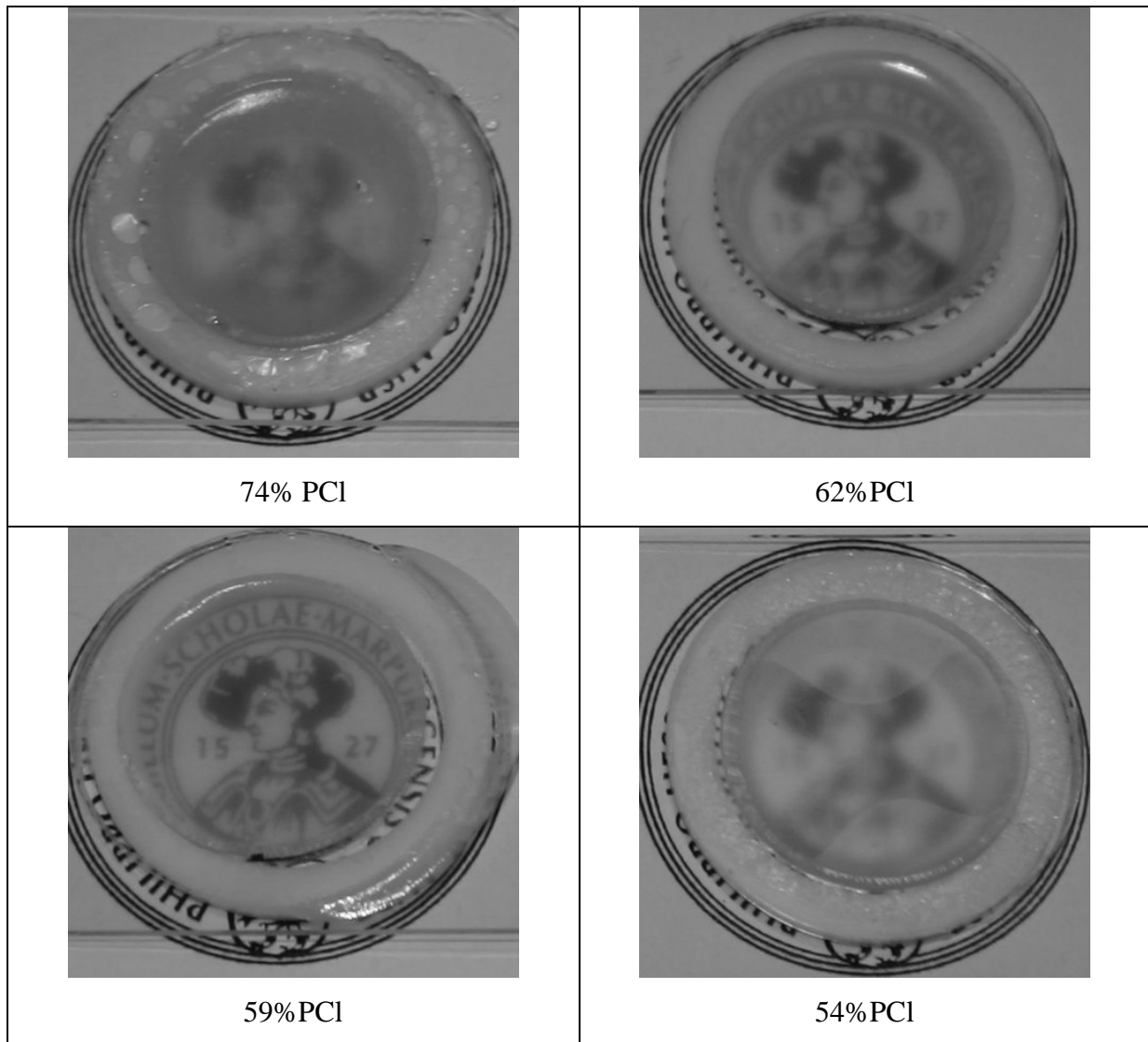


Abbildung 30: fotografische Aufnahmen der Blockcopolymerfilme aus dem PMMA-b-PCl16400-b-PMMA.

Analog wurden von den PMMA-b-PCI7650-b-PMMA Triblockcopolymeren Filme hergestellt und fotografiert. Diese sind in der folgenden Abbildung 31 mit Angabe des jeweiligen Polycaprolactonanteils dargestellt.

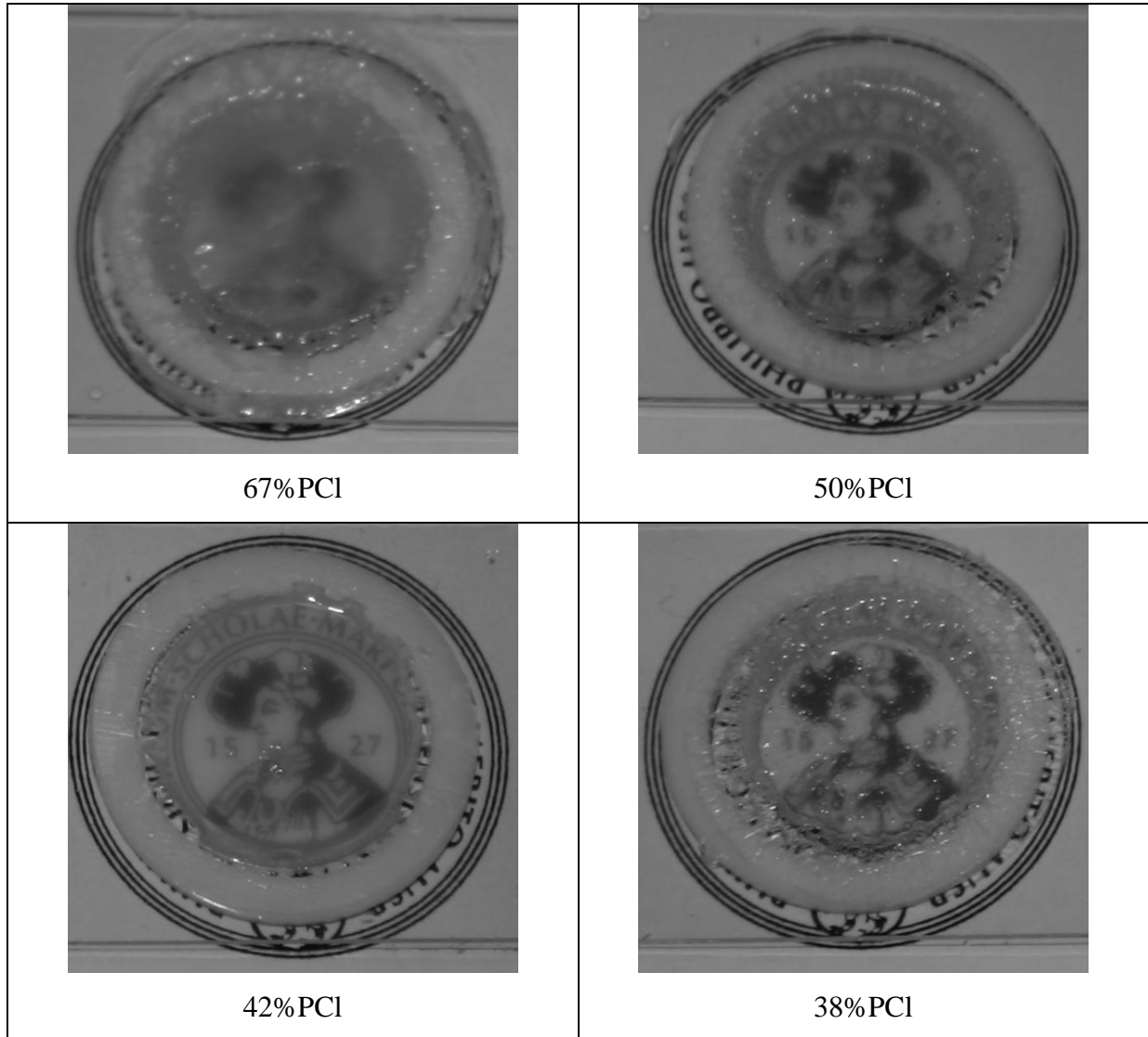


Abbildung 31: fotografische Aufnahmen der Blockcopolymerfilme aus dem PMMA-b-PCI7650-b-PMMA.

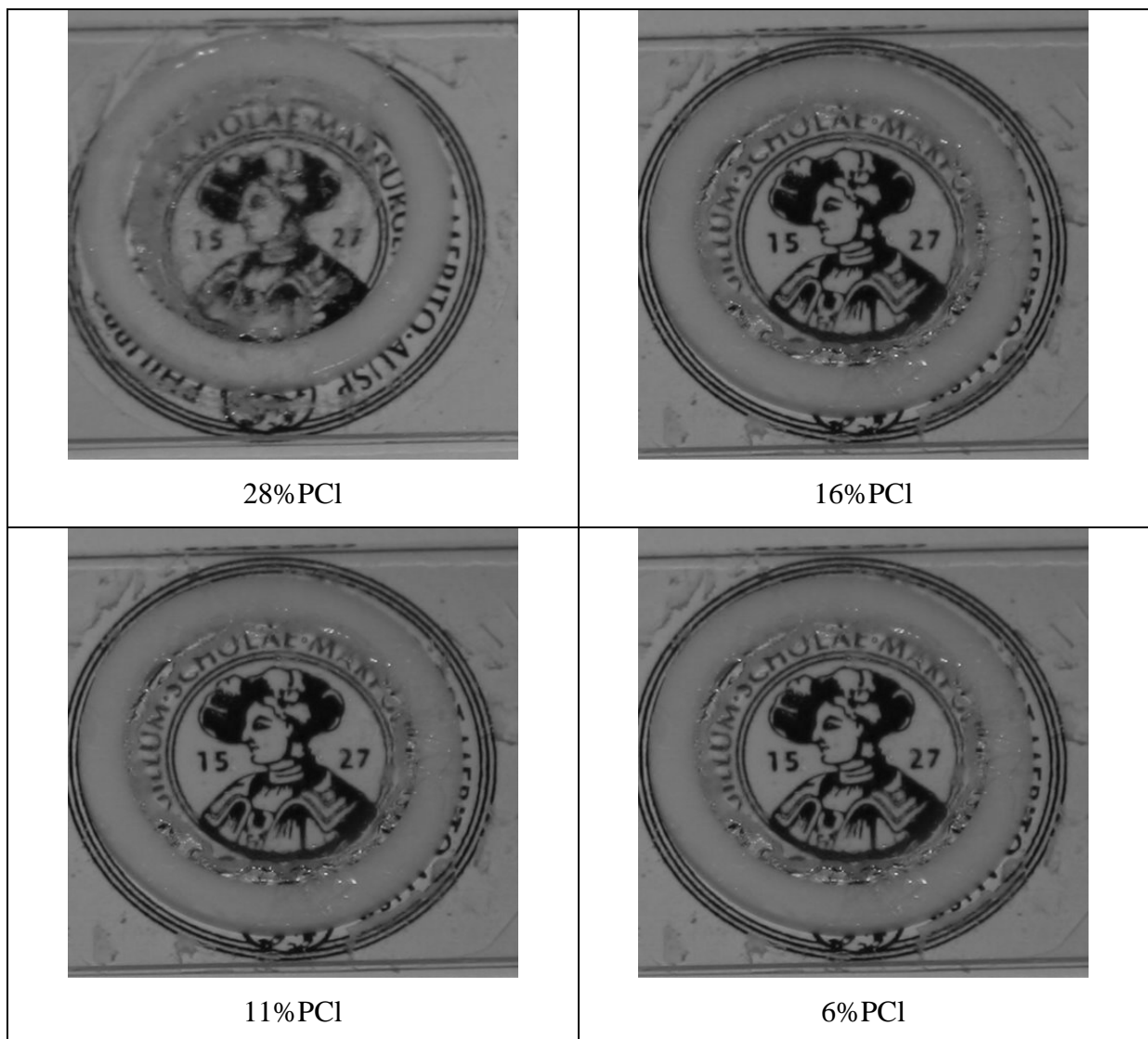


Abbildung 32: fotografische Aufnahmen der Blockcopolymerfilme aus dem PMMA-b-PCI1000-b-PMMA.

Da die gezeigten Fotografien nur geeignet sind, um einen qualitativen Eindruck der Trübung zu bekommen, wurden von allen Filmen UV-VIS Spektren angefertigt. Der vermessene Wellenlängenbereich erstreckte sich von $\lambda=380$ bis $\lambda=550\text{nm}$.

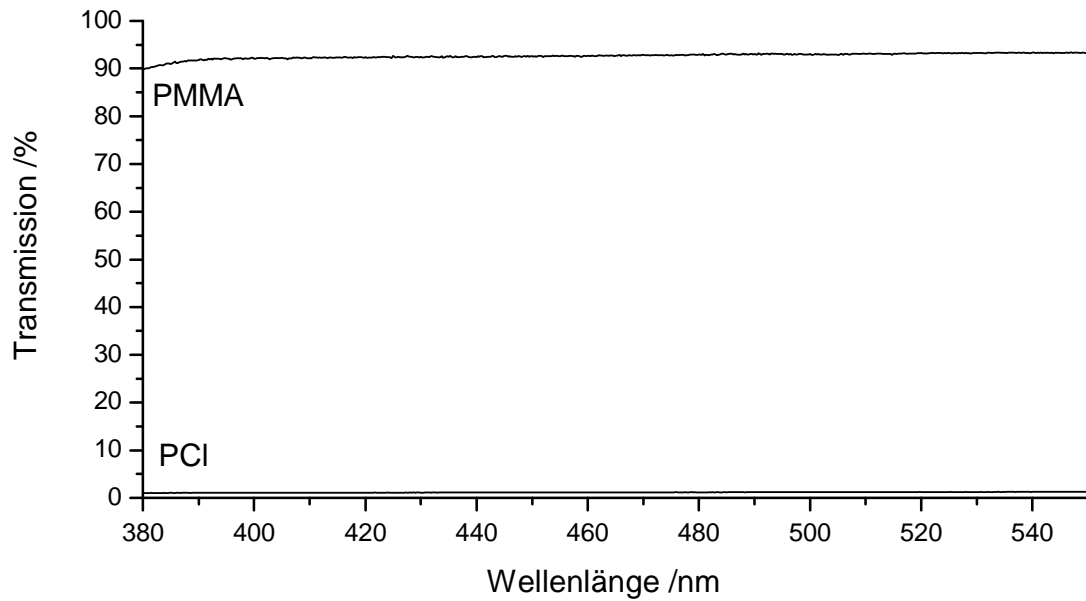


Abbildung 33: UV/Vis-Transmissionsspektren von reinem PCI und reinem PMMA.

In den dargestellten Referenzmessungen von reinem PMMA zeigte dieses 96% Transmission, für reines PCI wurde eine Transmission von 4% bestimmt. Jeweils ausgewertet wurde die Transmission bei einer Wellenlänge von $\lambda = 500 \text{ nm}$.

Ebenso wurden die hergestellten Blockcopolymere vermessen. Anschließend wurde hier die Transmission bei $\lambda = 500 \text{ nm}$ auf eine einheitliche Schichtdicke von 0,1 mm umgerechnet. Im nachfolgenden Diagramm (Abbildung 34) ist der Zusammenhang zwischen Transparenz und Polycaprolacton-Anteil zu erkennen.

Auch hier ist auffällig, dass die Messwerte für die Blockcopolymere mit verschiedenen Polycaprolacton-Segmentlängen auf einer Masterkurve zusammenfallen.

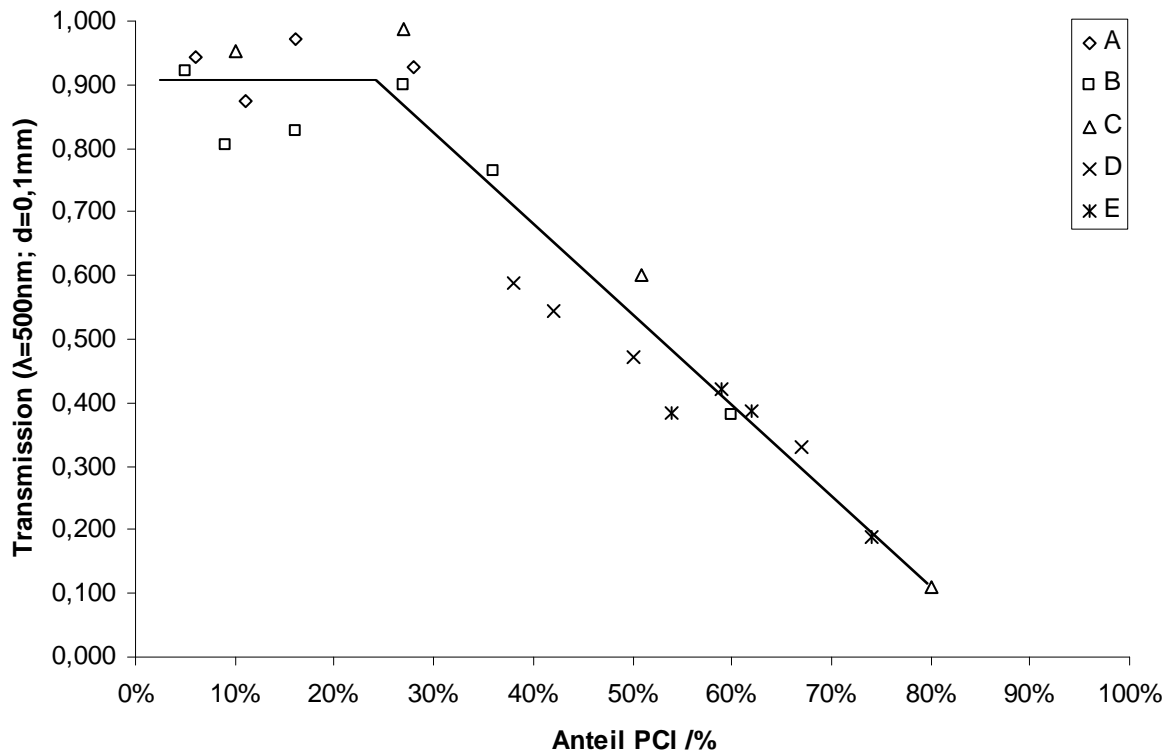


Abbildung 34: Transparenz der PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymere als Funktion des PCI-anteils.
 A: PCI-Segmentlänge 1000Da, B: PCI-Segmentlänge 1660Da, C: PCI-Segmentlänge 38000Da, D: PCI-Segmentlänge 7650Da, E: PCI-Segmentlänge 16400Da.

In Abbildung 34 erkennt man, dass die Blockcopolymere bis zu einem Polycaprolactonanteil von ca. 27% transparent erscheinen, ähnlich dem reinem PMMA. Bei weiter steigendem PCI-Anteil beginnt dann die lineare Abnahme der Transparenz bis zu einem Wert von 11% für ein Copolymer mit 80% Polycaprolacton. Diese Beobachtung ist wichtig für die Auswertung der nachfolgenden differentialkalorimetrischen Messungen. Hier ist ebenfalls nur bis zu einem Mindestanteil von 51 % PCI ein eindeutiger Schmelzpunkt in den Thermogrammen zu erkennen. Bei geringeren PCI-Anteilen tritt kein Schmelzpunkt mehr auf. Das Fehlen eines Schmelzpunktes sowie eine hohe Transparenz deuten ebenfalls auf den vollständig amorphen Charakter eines Polymers hin.

Die mechanische Stabilität der hergestellten Blockcopolymere wurde in einem Zug-Dehnungsexperiment untersucht. Dazu wurden zuerst Polymerfilme aus Chloroform-Lösung hergestellt. Diese wurden nach 48 Stunden bei 20 °C weitere 48 Stunden bei 80 °C vom Lösungsmittel befreit. Anschließend wurden die Filme 24 Stunden bei 20 °C getempert. Daraus wurde ein knochenförmiger Ausschnitt ausgestanzt und mit einer Rate von 50mm/min

gedehnt. Durch Messung der benötigten Kraft im Verlauf der Dehnung können das Elastizitätsmodul, die Maximalkraft und die Reißdehnung bestimmt werden.

Die untersuchten Proben wurden mit dem PCI3800-Azo-Initiator hergestellt und das PCI zu PMMA-Verhältnis wurde variiert. Reines PMMA zeigt im Glaszustand eine maximale Dehnung von ca. 4 bis 6% ^[70] und reißt bei Überschreiten einer mechanischen Spannung von 55-76 MPa. ^[71] Polycaprolacton ist ein weiches Material mit einer Zugfestigkeit von 16 bis 33 MPa bei geringer Dehnung. ^[72]

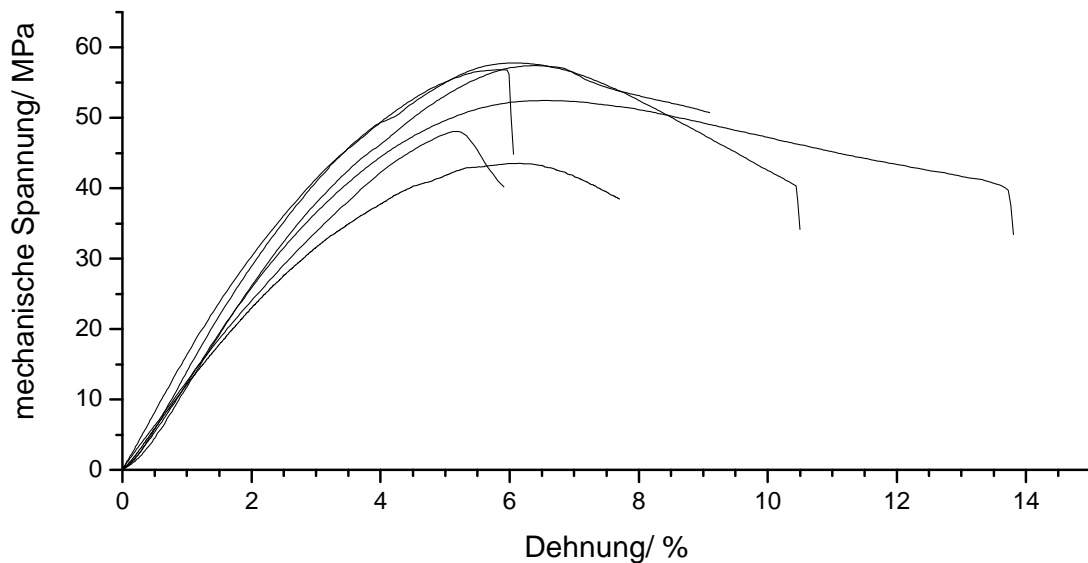


Abbildung 35: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min.
Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG220310-1. PCI-Gehalt 7 %.

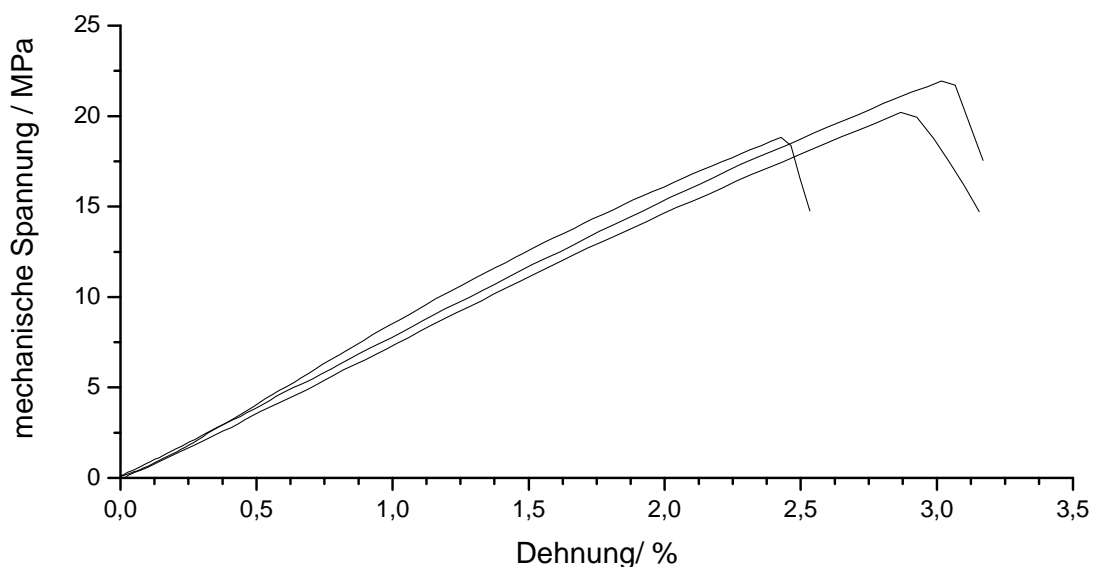


Abbildung 36: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min.
Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG180210-1. PCI-Gehalt 27 %.

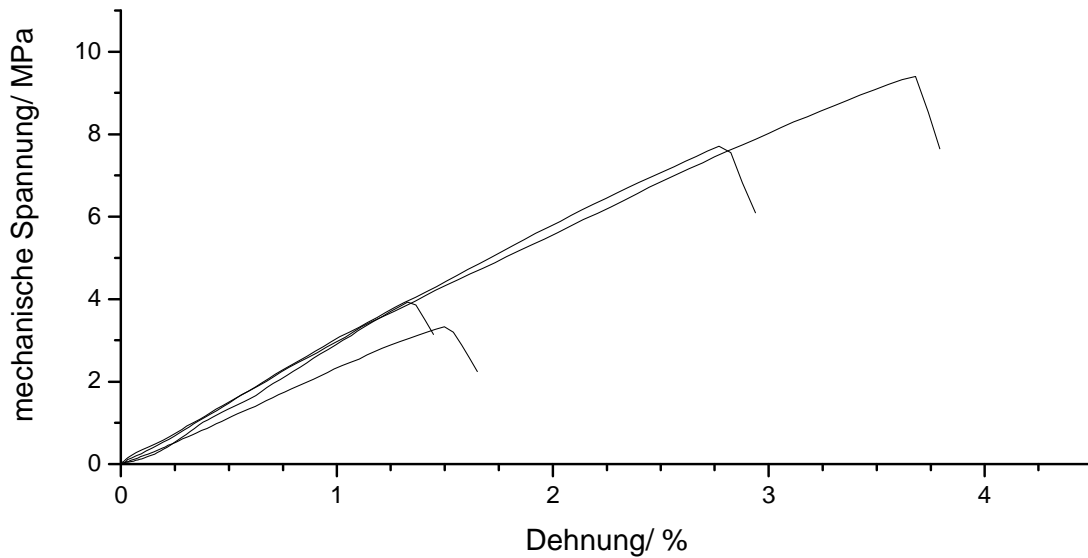


Abbildung 37: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG080310-1. PCI-Gehalt 80 %.

Aus den abgebildeten Kurven wurden die mechanischen Daten der jeweiligen Blockcopolymere bestimmt und in der folgenden Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der mechanischen Daten der Blockcopolymere. Eingetragen sind Anteil PCI; Glasübergangstemperatur T_g ; Schmelzpunkt T_m ; Elastizitätsmodul E_{mod} ; Maximalkraft F_{max} ; Maximalspannung σ_M ; Dehnung bei Bruch dL_{Bruch} .

Probe	PCI/ %	T_g / °C	T_m / °C	E_{mod} / GPa	F_{max} / N	σ_M / MPa	dL_{Bruch} / %
NG220310-1	7	106	-	1,5	35,5	52,7	13,1
NG180210-1	27	51	-	0,8	10,4	18,2	7,6
NG080310-1	80	-34	46,5	0,3	3,3	6,1	2,7

Im Verlauf der Messreihe ist zu erkennen, dass wie erwartet mit der Zunahme des Polycaprolactonanteils das Elastizitätsmodul als auch die Maximalkraft abnimmt. Ebenfalls ändert sich der Verlauf der Messkurven, das bedeutet das Verhalten der Proben unter mechanischer Belastung. Bei nur 7 % PCI ist ein leichtes Fließen des Polymers vor dem Reißen zu sehen (Abbildung 35). Dieses Verhalten ist vergleichbar mit reinem PMMA. Bei 27 % PCI und 80 % PCI hingegen wird nach einer kurzen energieelastischen Dehnung die Maximalkraft erreicht und die Probe zerreißt. Es ist in allen Fällen kein entropieelastisches Verhalten zu erkennen.

5.3.3 Thermodynamische Charakterisierung der Blockcopolymere

Um das Kristallisationsverhalten der Blockcopolymere genauer zu untersuchen, wurden alle hergestellten Proben mittels Differentialkalorimetrie untersucht. Zuerst wurden Messungen von reinem PMMA und reinem PCI durchgeführt. Dazu wurden jeweils ca. 10 mg der Probe unter Stickstoffatmosphäre mit einer Rate von 10 K/min erhitzt und abgekühlt. Das Messprogramm bestand nacheinander aus einer ersten Aufheiz- und Abkühlphase und einer zweiten Aufheiz- und Abkühlphase. Im ersten Heizzyklus wurde die thermische Vorgeschichte der Proben gelöscht, der zweite Heizzyklus wurde für die Auswertung genutzt.

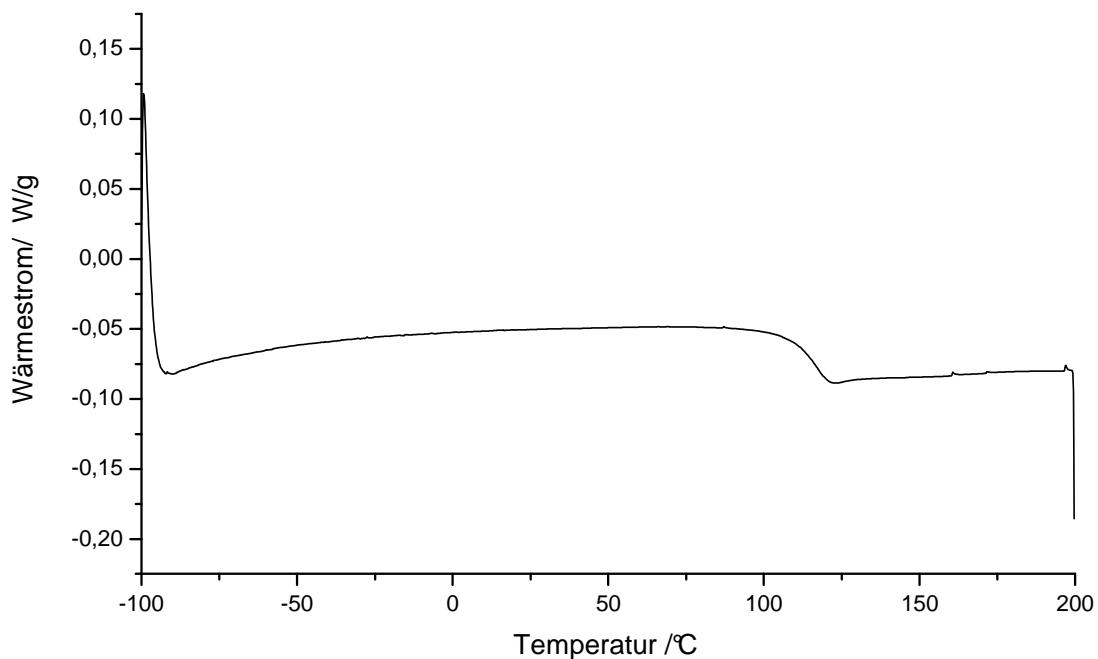


Abbildung 38: Thermogramm der Differentialkalorimetrie von Polymethylmethacrylat im Temperaturbereich von $T = -100\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$.

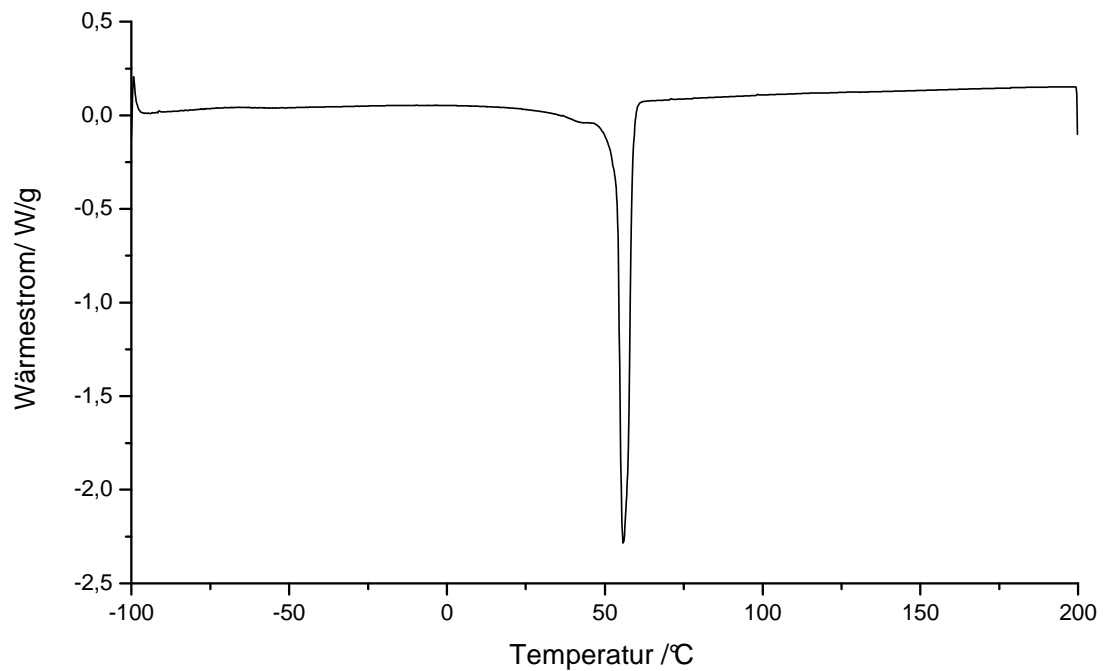


Abbildung 39: Thermogramm der Differentialkalorimetrie von Polycaprolacton im Temperaturbereich von $T = -100\text{ °C}$ bis $T = 200\text{ °C}$.

Um die Glasübergangstemperatur genauer bestimmen zu können wird der Bereich von -100 °C bis 0 °C nochmals vergrößert abgebildet

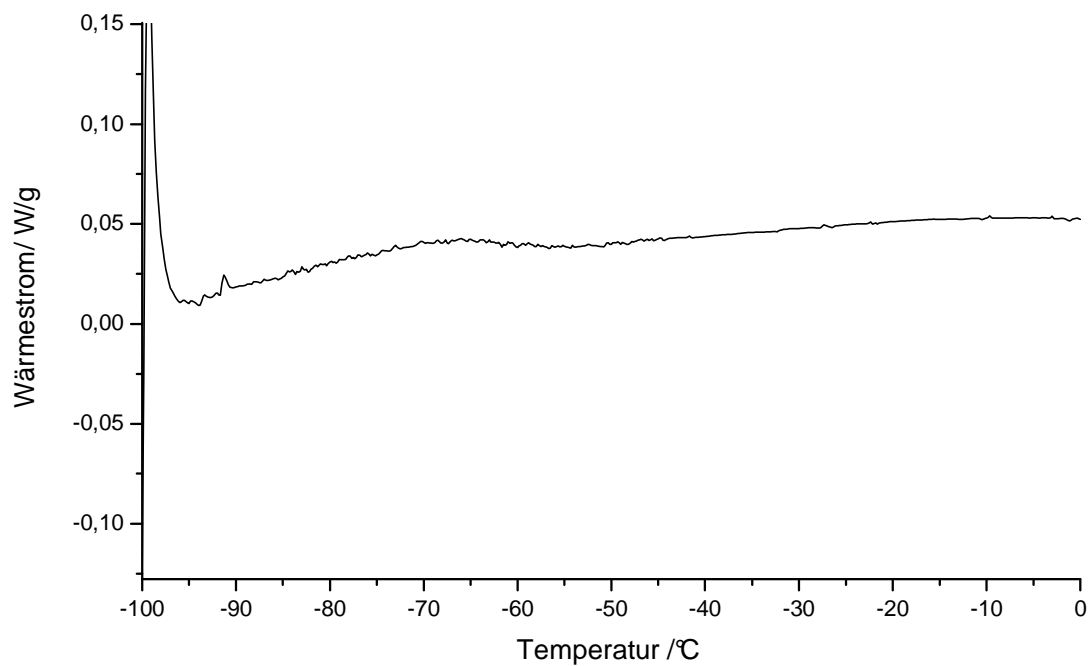


Abbildung 40: Thermogramm der Differentialkalorimetrie von Polycaprolacton im Temperaturbereich von $T = -100\text{ °C}$ bis $T = 0\text{ °C}$.

In den entsprechenden Messkurven (Abbildung 38 für PMMA, Abbildung 39 und Abbildung 40 für PCI) ist das typischen Phasenverhalten der beiden Polymere zu sehen. PMMA weist einen Glaspunkt bei 114 °C auf. PCI zeigt einen Glaspunkt bei -62 °C und einen Schmelzpunkt bei 56 °C. Die Schmelzenthalpie für PCI mit einem Molekulargewicht von 16400 Da beträgt hier 63,2 J/g.

Das gleiche Messverfahren wurde nun auch bei den hergestellten Blockcopolymeren durchgeführt. In den nachfolgenden Diagrammen sind jeweils die PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymere zusammengefasst, welche mit demselben Initiator synthetisiert wurden.

Die Glasübergangstemperaturen und Schmelzpunkte wurden aus den Thermogrammen ermittelt und in Abbildung 47 zusammengefasst.

In den differentialkalorimetrischen Messungen der PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymere mit einer Polycaprolacton-Segmentlänge von 1000 Da und 1660 Da sind nur die Glasübergangstemperaturen des amorphen Polymers zu sehen. Ein Schmelzpunkt ist hier nicht vorhanden. Im Triblockcopolymer mit einer Polycaprolactonsegmentlänge von 3800 Da sind nur bei den Proben mit einem Polycaprolactonanteil von 51% und 80% Schmelzpunkte bei 49 °C bzw. 47 °C vorhanden. Die anderen Proben mit geringerem Polycaprolactonanteil zeigen wiederum nur eine Glasübergangstemperatur.

Zum Vergleich ist vor der jeweiligen Blockcopolymereserie die Differentialkalorimetrie-Messkurve des jeweiligen Polycaprolacton-Homopolymers abgebildet.

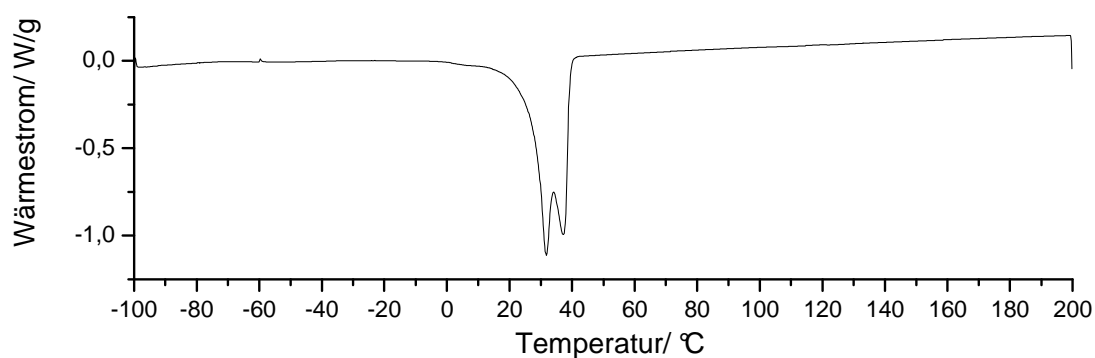


Abbildung 41: Differentialkalorimetrie des PCI1000 Homopolymers. $T_{m1} = 32\text{ °C}$, $T_{m2} = 38\text{ °C}$, $dH_m = 68,6\text{ J/g}$.

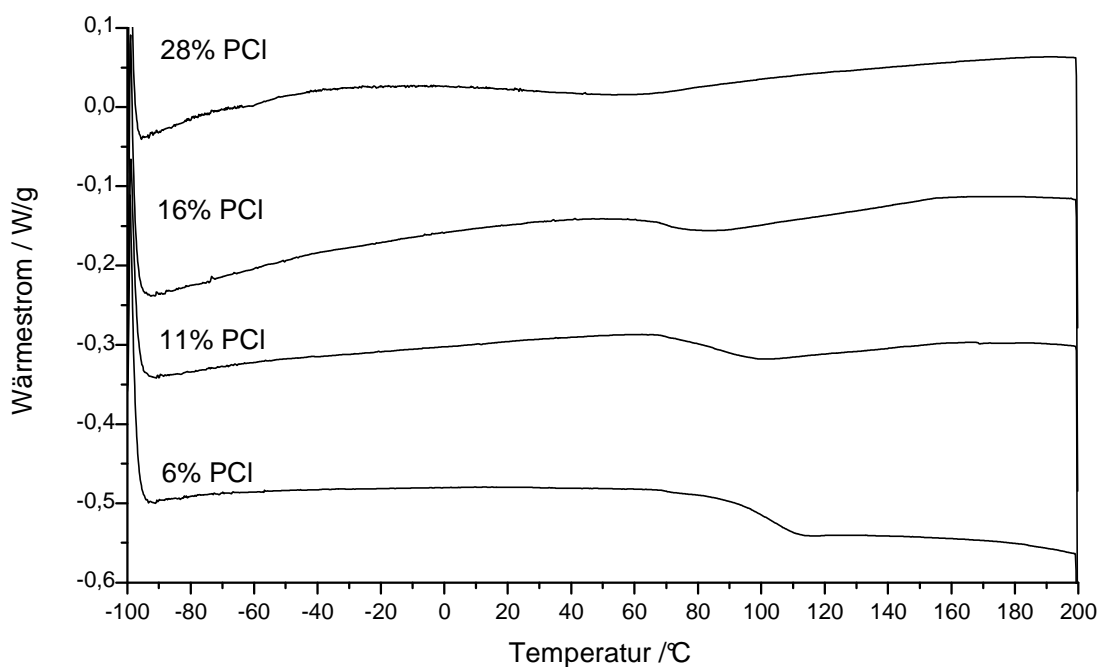


Abbildung 42: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCI1000-b-PMMA Blockcopolymere.

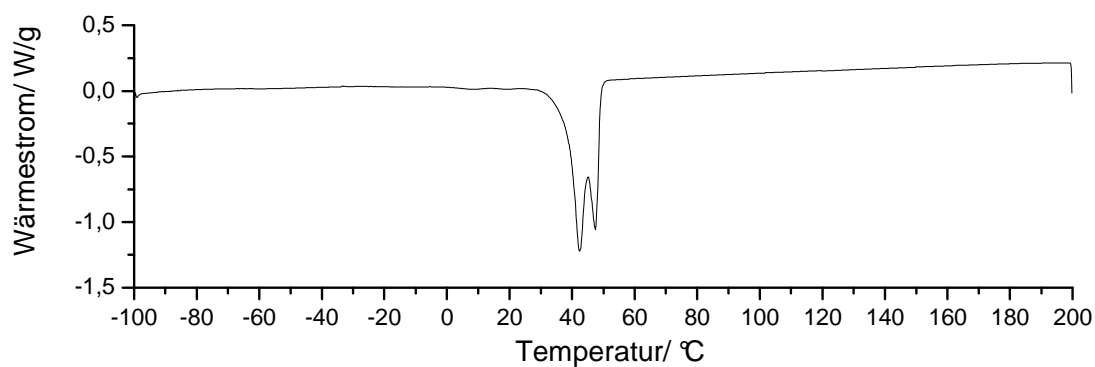


Abbildung 43: Differentialkalorimetrie des PCI1660 Homopolymers. $T_m = 42^\circ\text{C}$, $dH_m = 65 \text{ J/g}$.

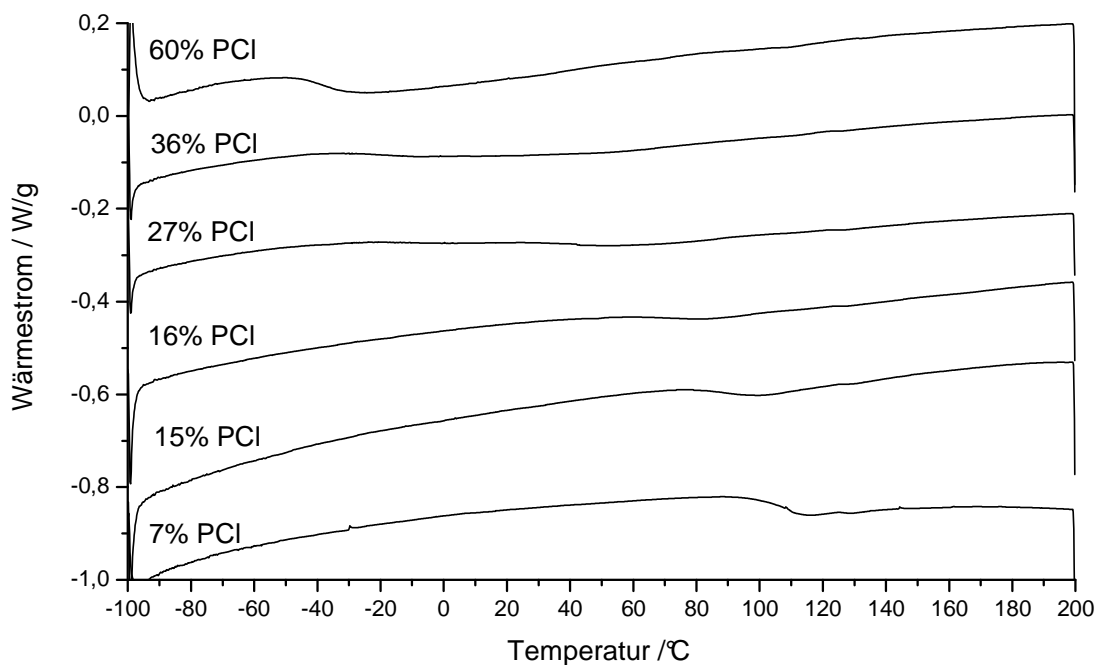


Abbildung 44: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCI1660-b-PMMA Blockcopolymere.

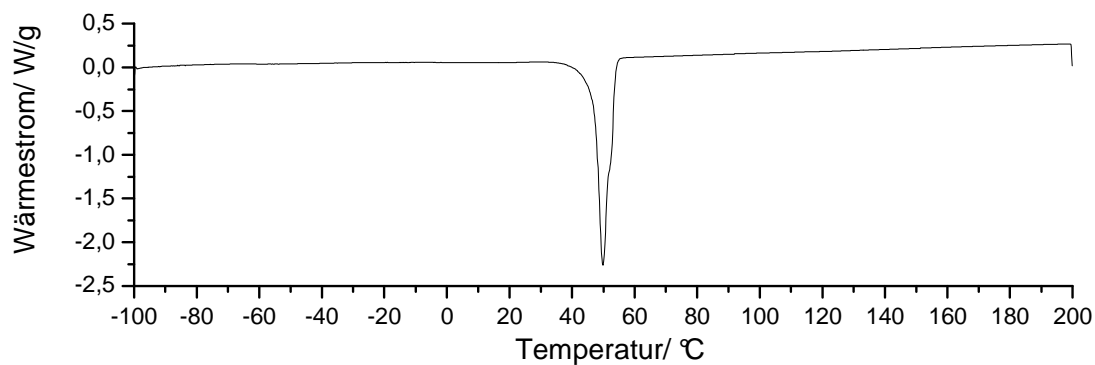


Abbildung 45: Differentialkalorimetrie des PCI3800 Homopolymers. $T_m = 50^\circ\text{C}$, $dH_m = 68,7 \text{ J/g}$.

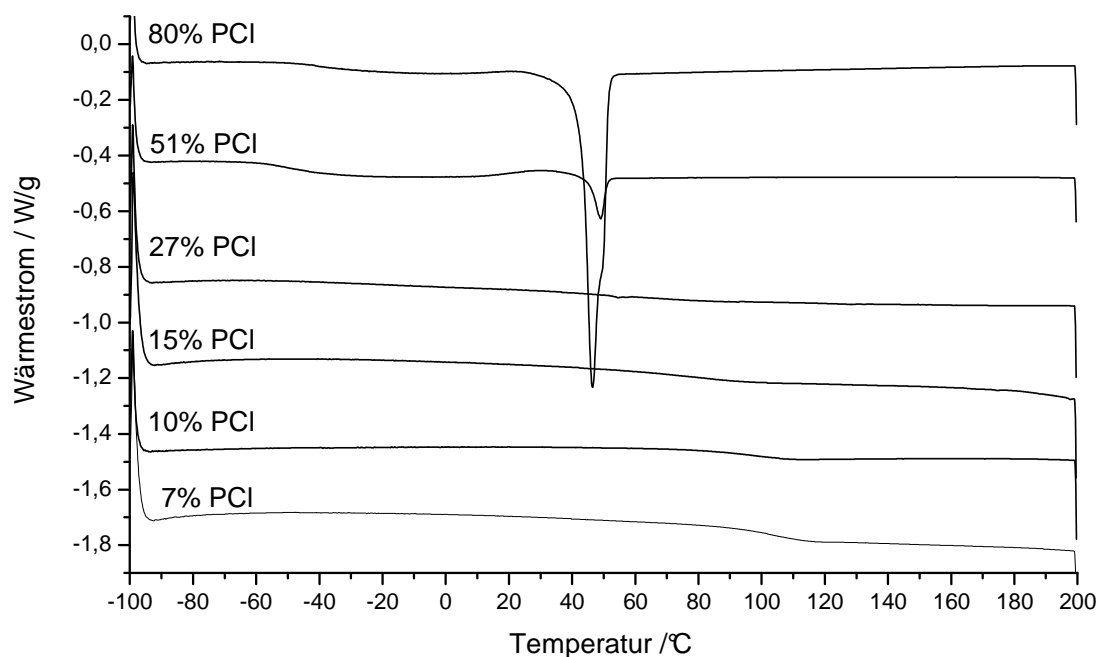


Abbildung 46: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCI3800-b-PMMA Blockcopolymere.

In den gezeigten Thermogrammen für die Polymethylmethacrylat-b-Polycaprolacton-b-Polycaprolacton Triblockcopolymeren mit PCI-Segmentlängen von $M_n = 1000$ Da, $M_n = 1660$ Da und $M_n = 3800$ Da ist jeweils eine Glasübergangstemperatur zu sehen. Diese verschiebt sich linear mit dem Anteil an Polycaprolacton, wie im nachfolgenden Diagramm deutlich wird.

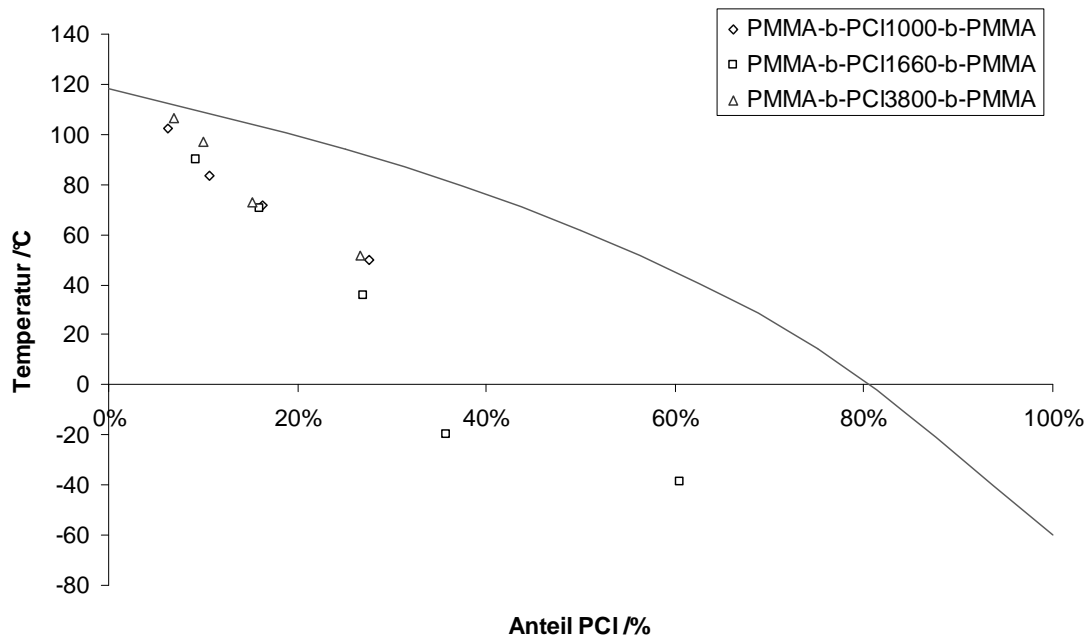


Abbildung 47: Glasübergangstemperaturen für die PMMA-b-PCI-b-PMMA Triblockcopolymere mit verschiedenen Polycaprolactonanteilen. Durchgezogene Linie: theoretischer Glaspunkt nach der FOX-Gleichung, gültig für mischbare Polymere im Blend.

Die Lage der Glasübergangstemperatur der vermessenen Triblockcopolymere ist nur von dem Anteil an Polycaprolacton, jedoch nicht von der Segmentlänge abhängig. Dieser Befund und das völlige Fehlen eines Schmelzpunktes ermöglicht es die Phasenmorphologie für diese Triblockcopolymere abzuschätzen.

Würde jeweils eine getrennte Glasübergangstemperatur von 114°C für PMMA und -60°C für PCI gemessen werden, dann lägen die amorphen Bereiche phasensepariert vor. Ein Mischglaspunkt hingegen entsteht, wenn die amorphe Phase kontinuierlich aus beiden Polymeren besteht. Die Lage des Glaspunktes wird dann durch die *Fox*-Gleichung beschrieben.^[73]

$$\frac{1}{T_{g(mix)}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

Die daraus berechneten theoretischen Glasübergangstemperaturen liegen jedoch über den gemessenen Werten. Diese Abweichung resultiert aus den strukturellen Unterschieden zwischen einem Blend (für den die Fox-Gleichung gilt) und den hier untersuchten Triblockcopolymeren. Die theoretisch berechneten Werte nach der Fox-Gleichung sind in Abbildung 47 als durchgezogene Linie dargestellt.

Das vollkommene Fehlen eines Schmelzpunktes ist zudem wichtig für eine spätere Verwendung der Blockcopolymere. Vollständig amorphe Polymere erscheinen transparent.

Im Gegensatz dazu findet in teilkristallinen Polymeren eine Lichtstreuung and den kristallinen Domänen statt, wenn diese in der Größenordnung der Wellenlänge des verwendeten Lichtes liegen. Infolgedessen erscheinen die daraus hergestellten Materialien opak.

Bei den beiden Blockcopolymereserien mit PCI-Blocklängen von 7650 Da und 16400 Da ist im Gegensatz zu den Proben mit PCI-Blocklängen von 1000 Da, 1660 Da und 3800 Da immer ein Schmelzpunkt vorhanden. Dieser kann aufgrund der Schmelztemperatur eindeutig dem Polycaprolacton zugeordnet werden.

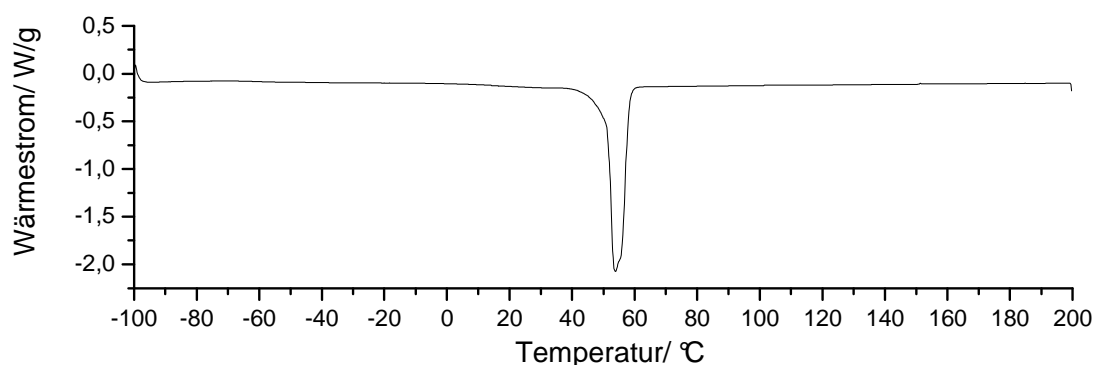


Abbildung 48: Differentialkalorimetrie des PCI7650 Homopolymers. $T_m = 54\text{ °C}$, $dH_m = 50,9\text{ J/g}$.

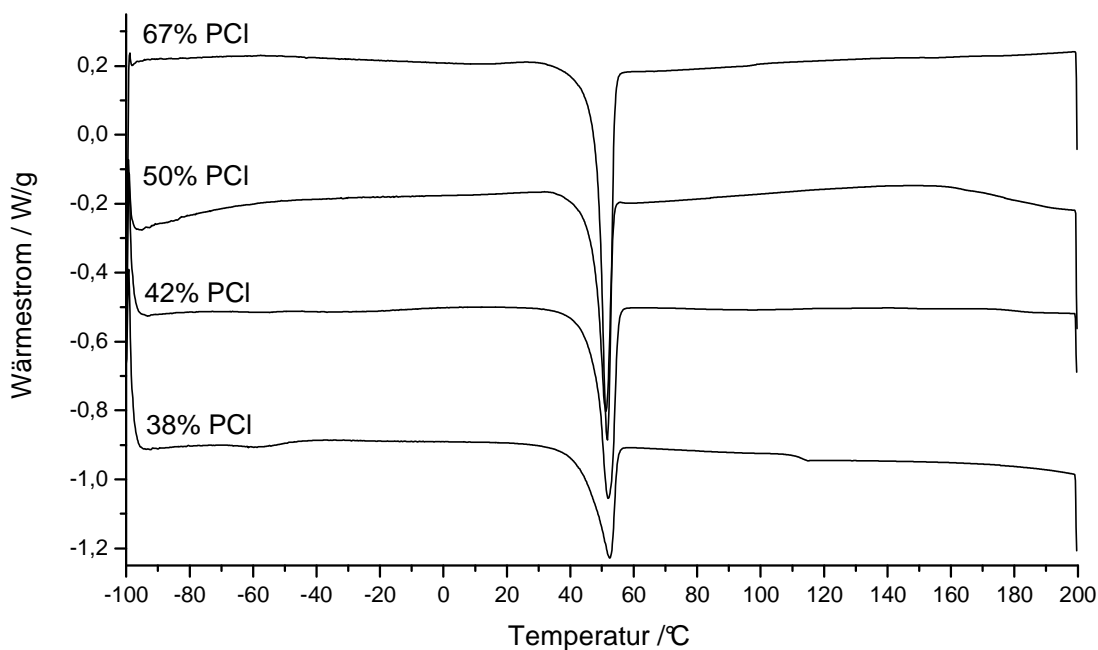


Abbildung 49: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCI7650-b-PMMA Blockcopolymere.

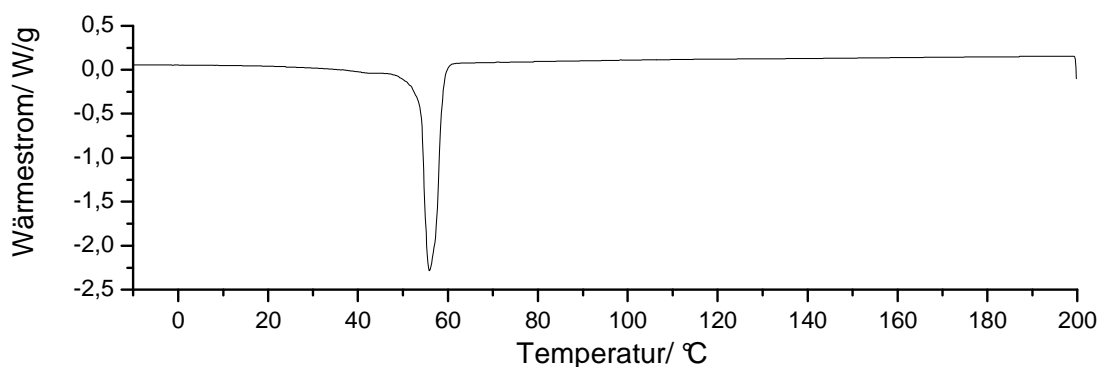


Abbildung 50: Differentialkalorimetrie des PCI16400 Homopolymers. $T_m = 56\text{ °C}$, $dH_m = 63,2\text{ J/g}$.

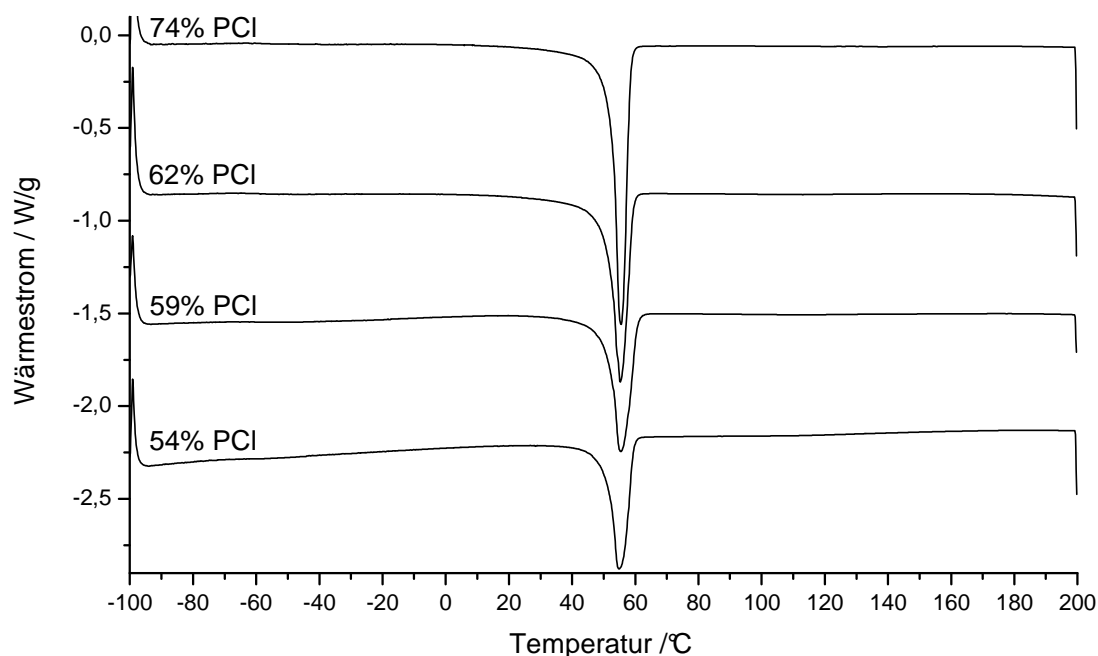


Abbildung 51: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCI16400-b-PMMA Blockcopolymere.

Zu den jeweiligen Schmelzpunkten wurde zusätzlich die Schmelzenthalpie bestimmt. Dieser Wert wurde normiert auf den gemessenen Polycaprolactonanteil und mit der Schmelzenthalpie eines hypothetischen 100%ig kristallinen Polycaprolacton verglichen. Die Schmelzenthalpie für dieses Polymer beträgt $\delta H_m = 139,3\text{ J/g}$.^[74] Daraus kann der Kristallinitätsgrad der Polycaprolactonfraktion bestimmt werden. Die Ergebnisse werden in der folgenden Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Kristallinitätsgrad des Polycaprolactondomänen in den PMMA-b-PCI-PMMA Triblockcopolymeren. Der Kristallinitätsgrad ist jeweils auf den Polycaprolactonanteil im Blockcopolymer normiert.

PCI-Block	Probe	$T_m / ^\circ\text{C}$	dH / J/g	PCI-anteil	Kristallinitätsgrad
7650 Da	NG280509-1	54	50,9	100%	37%
	NG130809-1	52	29,2	67%	31%
	NG130809-2	51	18,6	50%	27%
	NG130809-3	52	15,2	38%	29%
	NG130809-4	52	20,5	42%	35%
16400 Da	NG090609-1	56	63,2	100%	45%
	NG180809-1	56	50,9	74%	49%
	NG180809-2	55	43,6	62%	50%
	NG180809-3	55	32,6	59%	39%
	NG180809-4	55	28,6	54%	38%

Es ist zu erkennen, dass in den PMMA-b-PCI-PMMA Triblockcopolymeren mit einer PCI-Segmentlänge von $M_n = 7650$ Da der Kristallinitätsgrad konstant und geringer ist als bei den Triblockcopolymeren mit einer PCI-Segmentlänge von $M_n = 16400$ Da. Er bleibt jedoch im Vergleich zu dem Kristallinitätsgrad des originalen Polycaprolacton unverändert. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in den Blockcopolymeren mit ausreichend langen Polycaprolactonsegmenten keine Behinderung der Kristallisation durch den PMMA-Block erfolgt.

Eine weitere Methode zur Untersuchung des Kristallinitätsgrades bietet die Röntgenpulverdiffraktometrie. Diese Methode wurde ursprünglich zur Untersuchung anorganischer Substanzen entwickelt. Im Bereich der Polymere kann sie jedoch gerade bei teilkristallinen Polymeren angewandt werden. Hier kommt es an den vorhandenen Kristalliten ebenfalls zur Beugung der Röntgenstrahlen. Es können daher auch hier typische Beugungsmuster für verschiedene Polymere aufgenommen werden. Da Polymere jedoch immer auch amorphe Bereiche aufweisen, kommt es hier zur Streuung der Röntgenstrahlung. Infolgedessen sind in den Diffraktogrammen die scharfen Reflexe von einem Halo überlagert. Ein Vergleich der summierten Integralflächen der Reflexe und der Fläche des amorphen Bereiches liefert Informationen über den Kristallinitätsgrad. ^[75]

Nachfolgend ist das Beugungsbild einer Polycaprolactonprobe mit einem mittleren Molekulargewicht von $M_n = 2400$ Da dargestellt. Die Probe wurde bei 80°C in einer Form aus Teflon aufgeschmolzen. Nach 30 Minuten wurde die Probe innerhalb von 3 Minuten auf 20°C abgekühlt. Die Messung des Röntgenpulverdiffraktogramms erfolgte anschließend bei Raumtemperatur.

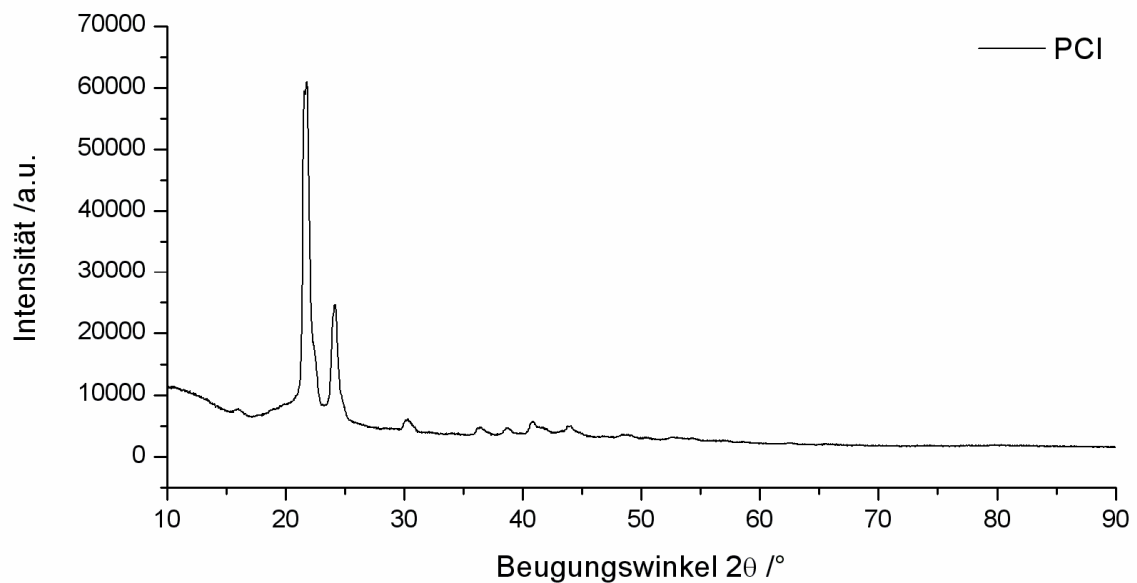


Abbildung 52: Röntgenpulverdiffraktogramm von Polycaprolacton.

In Abbildung 52 sind deutlich die Reflexe des Polycaprolactonkristallite zu erkennen. Aufgrund des hohen Kristallinitätsgrades ist der Halo für die amorphen Bereiche kaum zu erkennen. Daher war eine exakte Auswertung hier nicht möglich

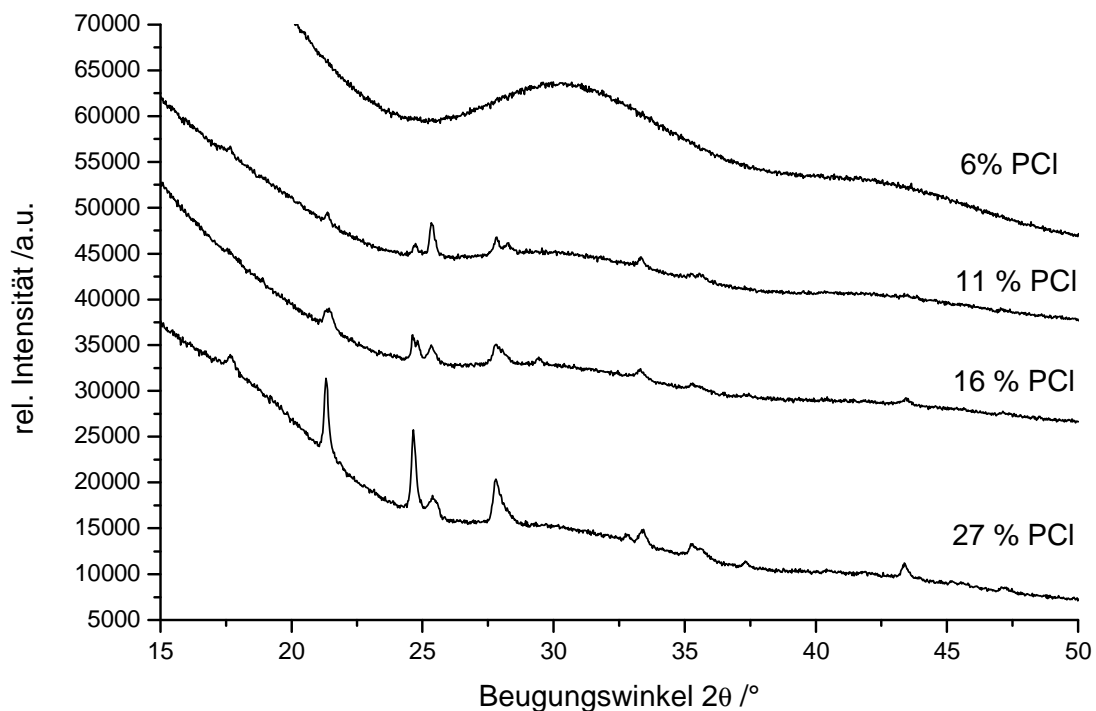


Abbildung 53: Überlagerung der Röntgenpulverdiffraktogramme der PMMA-b-PCI1000-b-PMMA Blockcopolymer. Angegeben ist jeweils der Polycaprolactonanteil, bestimmt über Protonen-NMR-Spektroskopie.

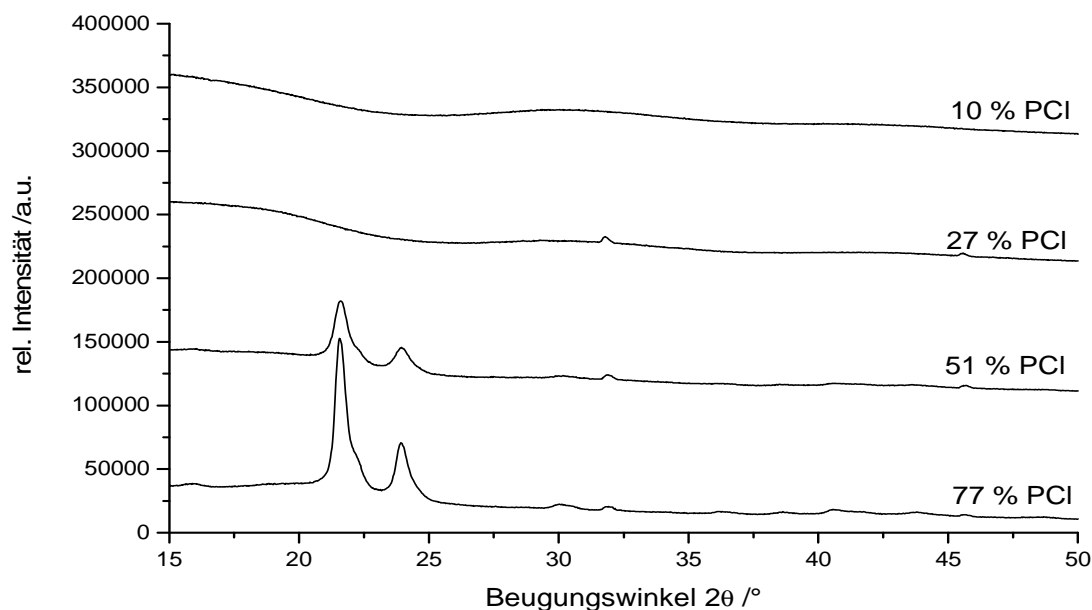


Abbildung 54: Überlagerung der Röntgenpulverdiffraktogramme der PMMA-b-PCI38000-b-PMMA Blockcopolymeren. Angegeben ist jeweils der Polycaprolactonanteil, bestimmt über Protonen-NMR-Spektroskopie.

In beiden gezeigten Serien nimmt wie erwartet der Kristallinitätsgrad mit steigendem PMMA-Anteil ab.

5.3.4 Kristallisationskinetik (Sphärolithwachstum)

Um das Kristallisationsverhalten näher zu untersuchen, wurde eine kleine Menge Polymer unter dem Polarisationsmikroskop aufgeschmolzen. Die Aufheiz- und Kühlrate betrug 10K/min bei Temperaturen von 25°C bis 200°C, analog zu den DSC-Messungen.

Zuerst wurden Aufnahmen von reinem Polycaprolacton erstellt. Die Rekristallisation in der Abkühlphase ist in den nachfolgenden Abbildungen zu sehen. Es findet ein Sphärolithwachstum aus der Schmelze statt. Die Kristallisationskeime bilden sich durch Dichteschwankungen in der flüssigen Phase. Bei Unterschreiten der Rekristallisationstemperatur bleiben diese festen Phasen stabil und bilden den Ausgangspunkt des Sphärolithen. Das Wachstum schreitet dann mit konstanter Geschwindigkeit voran, bis sich die Sphärolithen gegenseitig berühren oder die verbliebenen Polymerketten nicht beweglich genug sind, um sich korrekt an den Kristall anzulagern. Infolgedessen ist eine vollständige Kristallisation bei Polymeren nicht möglich.

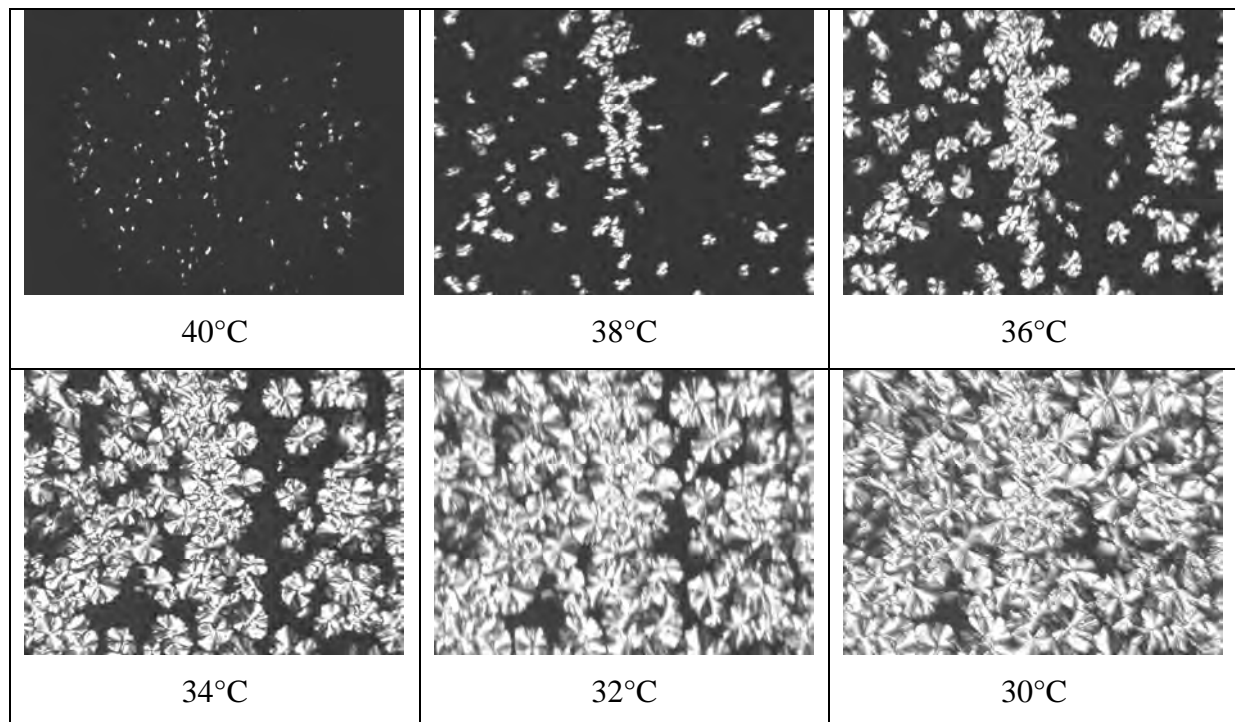


Abbildung 55: fotografische Aufnahmen der zeitaufgelösten Kristallisation von Polycaprolacton im Polarisationsmikroskop.

Bei den PMMA-b-PCl1000-b-PMMA Copolymeren zeigt sich in der ersten Aufheizkurve in der DSC ein Schmelzpunkt (Abbildung 42: Differentialkalorimetrie der PMMA-b-PCl1000-b-PMMA Blockcopolymere), welcher in der zweiten Heizkurve nicht mehr sichtbar war. Dieses Verhalten konnte unter dem Polarisationsmikroskop für Copolymere mit 27% PCl und 16%PCl erneut beobachtet werden. Während der Abkühlphase fand keine Rekristallisation statt. Auch unter normaler Beleuchtung erschien die Probe transparent. Noch geringere PCl-Anteile wurden nicht weiter untersucht, da ein zu geringer Anteil an kristallinen Bereichen nicht ausreicht, um verlässliche Aussagen zu treffen.

Im Gegensatz dazu konnte bei einem PCl7650-b-PMMA Copolymer eine Rekristallisation beim Abkühlen ab einer Temperatur von 40°C beobachtet werden. Da es sich hier um ein Blockcopolymer handelt, sind die kristallinen Domänen sehr viel kleiner als in einem Polycaprolacton-Homopolymer. Daher kann kein einzelner Spärolith definiert werden.

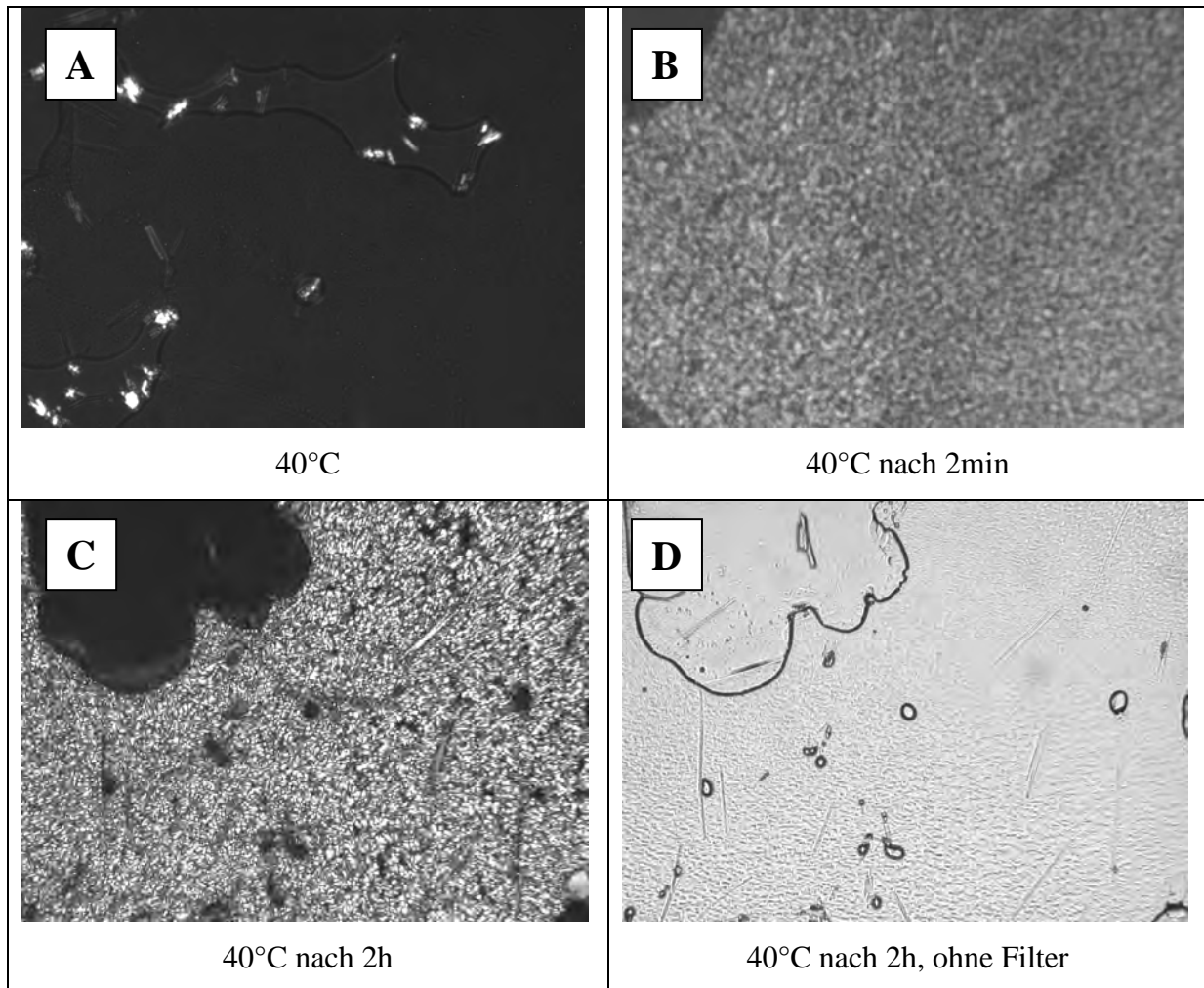
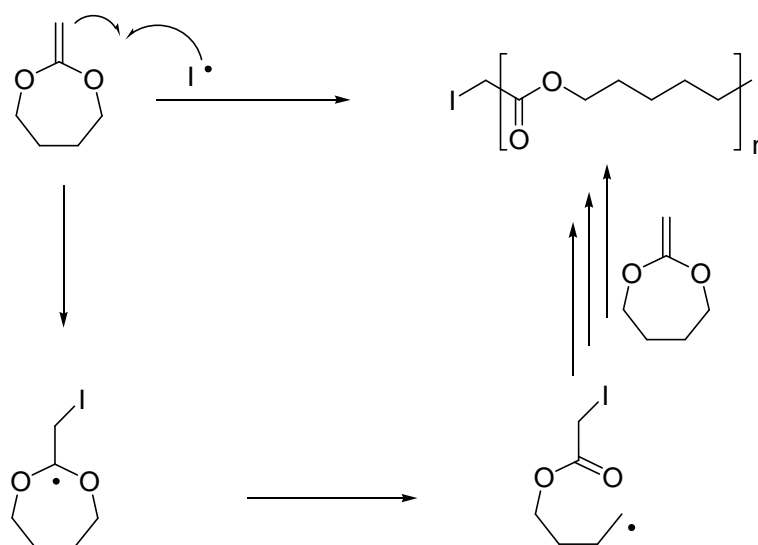


Abbildung 56: Fotografien der Polymerproben unter dem Polarisationsmikroskop, PMMA-b-PCL(7650)-b-PMMA, erhitzt bis 200°C, abgekühlt mit 10K..

In der Abbildung 56 kann im Verlauf der Abkühlung eine Aufhellung der Fotografien beobachtet werden. Dies ist die Folge der durch Kristallisation innerhalb der Polycaprolacton-domänen auftretenden Doppelbrechung. Im Vergleich der Abbildung 56/A und B sind auch unter normaler Beleuchtung ohne Polarisationsfilter kleine Domänen sichtbar.

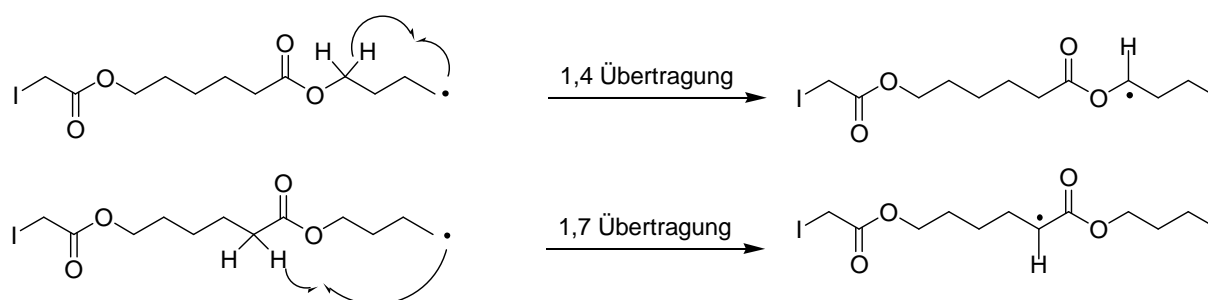
5.4 PMMA-PCl Gradient-Copolymere aus PCl-Azo-Initiatoren

Um den Anteil der kristallinen Domänen im Copolymer bei gegebenen Polycaprolactonanteil weiter zu verringern wurde die Synthesestrategie modifiziert. Basierend auf früheren Arbeiten von Agarwal et. al. sollte der zweite Block des Copolymers in einer radikalischen Copolymerisation von MMA und MDO erfolgen. 2-Methylen-1,3-Dioxepan (MDO) ist ein zyklisches Ketenacetal, welches in einer radikalischen Ringöffnungspolymerisation zu einem Polyester reagiert. Dieser Polyester ist chemisch identisch mit Polycaprolacton.^[9]



Schema 21: Radikalische Ringöffnungspolymerisation von MDO.

Strukturelle Unterschiede gibt es jedoch aufgrund der möglichen Übertragungsreaktionen. Hierbei bilden sich Verzweigungsstellen, die wiederum die Kristallisation hemmen.^[76]

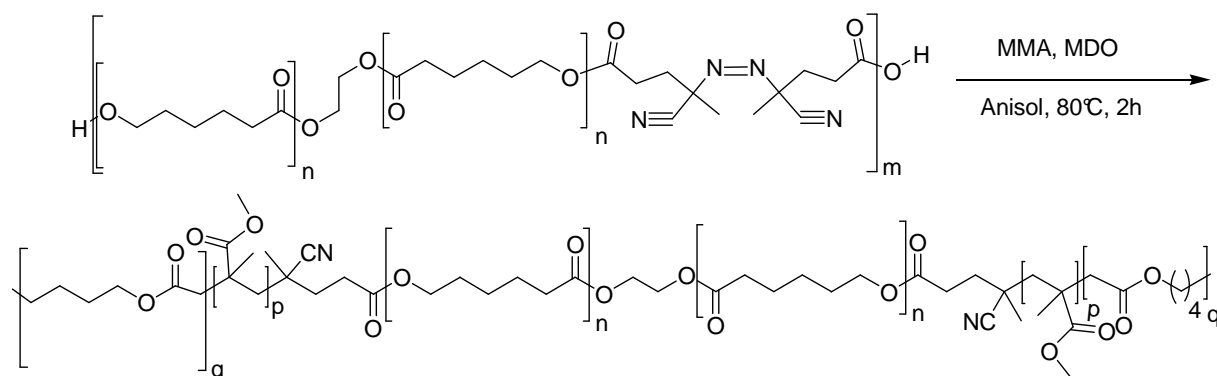


Schema 22: Übertragungsreaktionen bei der radikalischen Ringöffnungspolymerisation von MDO.

Wie in Schema 22 dargestellt können im Wesentlichen zwei mögliche Übertragungsreaktionen ablaufen. Es bilden sich durch die gezeigten Mechanismen im ersten Fall Butylseitenketten. Durch die zweite mögliche Übertragungsreaktion entsteht eine längere Seitenkette, die aus einer Caprolactoneinheit besteht.

Wenn für die vorgestellte radikalische Polymerisation von MDO und MMA ein Polymer-Azo-Initiator verwendet wird, dann sollte der zweite Block im Blockcopolymer in der Form poly(MMA-stat-MDO) vorliegen. Dabei ist PMDO ein Synonym für das verzweigte Polycaprolacton aus der radikalischen Ringöffnungspolymerisation von MDO.

5.4.1 Synthese der (PMMA-co-PMDO)-PCI-(PMMA-co-PMDO) Gradient-Copolymere



Schema 23: Copolymerisation von Methylmethacrylat und 2-Methylen-1,3-dioxepan, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-Initiator.

Verschiedene Polycaprolacton-Azo-Initiatoren wurden in der radikalischen Copolymerisation von MMA und MDO eingesetzt. Dazu wurde der Initiator in Anisol gelöst und nach Zugabe der Monomere wurde die Lösung dreimal entgast. Nach 4 Stunden bei 80°C wurde mit Tetrahydrofuran verdünnt und das Rohprodukt in Pentan (-20°C) ausgefällt. In der nachfolgenden Tabelle sind die durchgeführten Polymerisationen zusammengefasst.

Tabelle 12: Polymerisation von MMA/MDO, initiiert durch Polycaprolacton3800-Azo-Initiator.

Probennr.	PCI initiator	Äq.		yield	Mn	Anteil PCI
		/g	MMA		/Da	/%
1 NG200410-1	0,5	20	80	49%	22100	57%
2 NG200410-2	0,5	50	50	56%	34100	36%
3 NG200410-3	0,5	80	20	78%	29300	25%
4 NG200410-4	0,5	100	100	63%	47800	21%
5 NG290410-1	0,25	100	100	68%	45000	25%
6 NG290410-2	0,25	100	100	52%	33000	25%

Die Ansätze 1,2,3 und 4 wurden mit konstanter Initiatorkonzentration, jedoch veränderter Monomerkonzentration hergestellt. Dadurch wurde der Anteil von PMMA und PMDO im finalen Copolymer eingestellt.

In den Ansätzen 4,5 und 6 wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Blockcopolymerisation untersucht. Die eingesetzte Monomerkonzentration und Initiatorkonzentration blieb dabei konstant. In dem folgenden Diagramm ist die Entwicklung von Molekulargewicht und Ausbeute dargestellt.

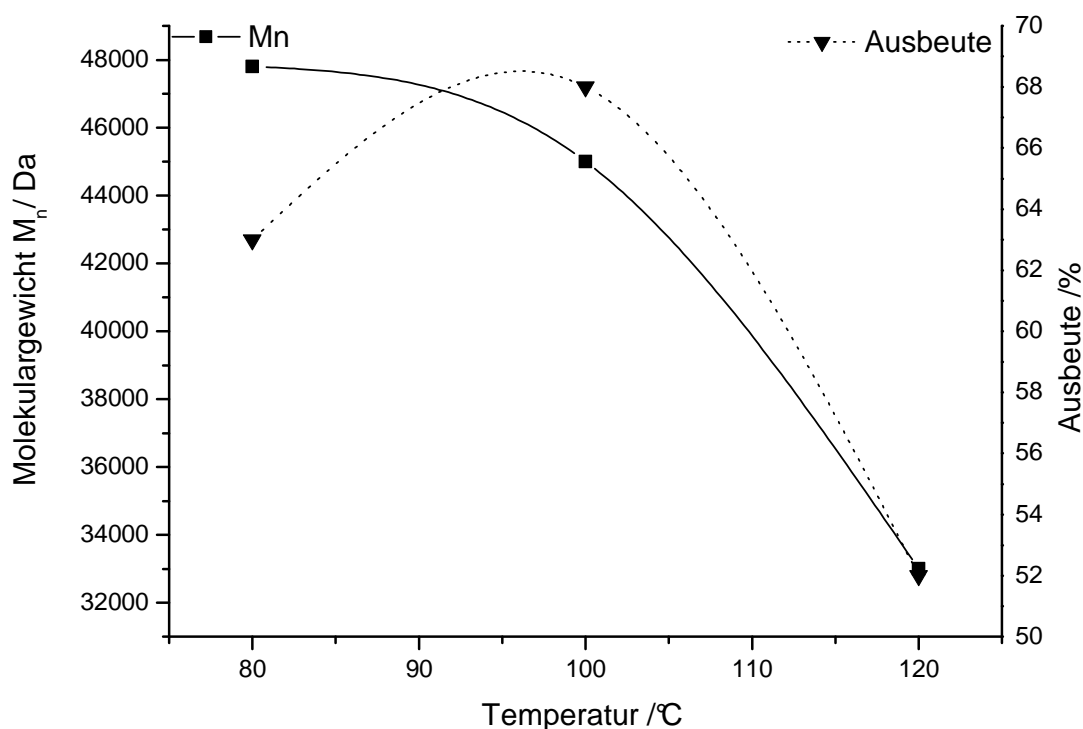
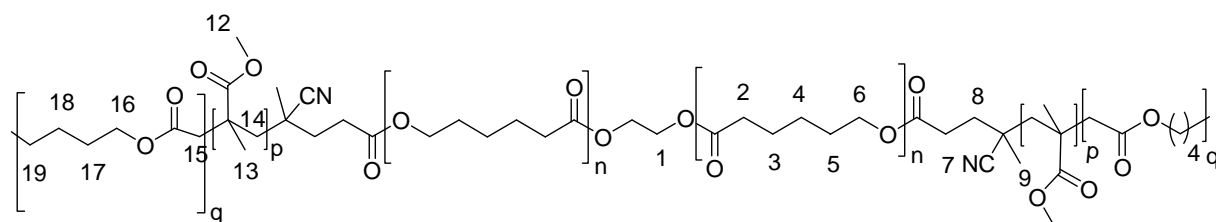


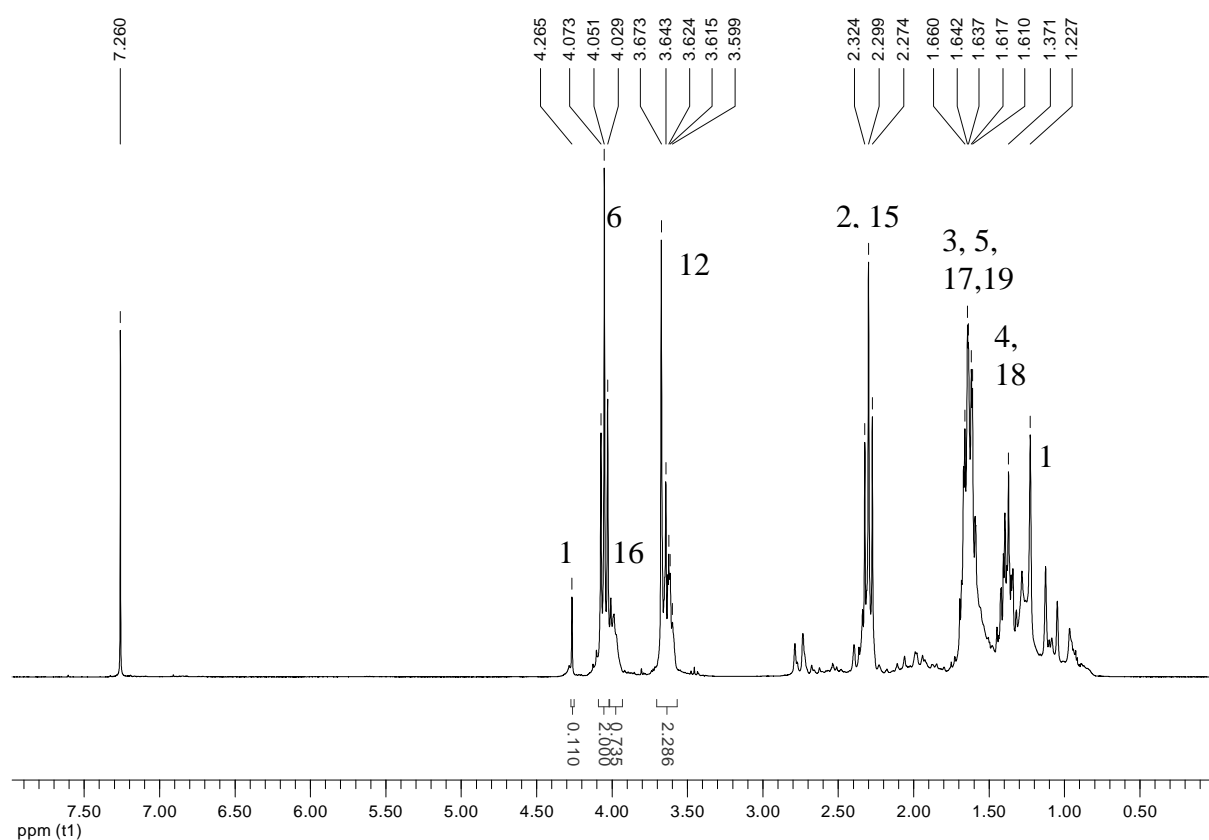
Abbildung 57: Verlauf des Molekulargewichtes und der Ausbeute bei der Copolymerisation von MDO und MMA, initiiert durch PCI3800 Makroinitiator bei verschiedenen Temperaturen. Eduktzusammensetzung: 14 % PCI, 43 % MMA, 43 % MDO.

In der Abbildung 57 sieht man eindeutig, dass die Erhöhung der Reaktionstemperatur keine Verbesserung der Reaktion darstellt. Die Ausbeute konnte bei 100°C zwar leicht gesteigert werden, aber gleichzeitig kommt es zum Absinken des Molekulargewichtes. Ebenfalls steigt bei Erhöhung der Reaktionstemperatur die Polydispersität der erhaltenen Polymere. Beide Effekte sprechen also für eine Maximierung der Übertragungsreaktionen. Dieses führt jedoch zu unerwünschten Nebenprodukten. Tieferen Temperaturen als 80°C wurden nicht untersucht, da bei diesen Temperaturen die Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators sich weiter verringert. Dann ist mit einem vollständigen Verbrauch des Monomers vor dem quantitativen Umsatz an Makroinitiator zu rechnen. Ein Rest an unumgesetzten Polymeren Azo Initiator würde dann das Produkt verunreinigen.

Die Zusammensetzung der Gradientcopolymere erfolgte über die Protonen-NMR-Spektroskopie. In der ist ein solches Spektrum dargestellt, die Zuordnung der Signale erfolgte anhand von Schema 24.



Schema 24: Struktur der Gradientcopolymere der Form (PMMA-co-PMDO)-PCI-(PMMA-co-PMDO).



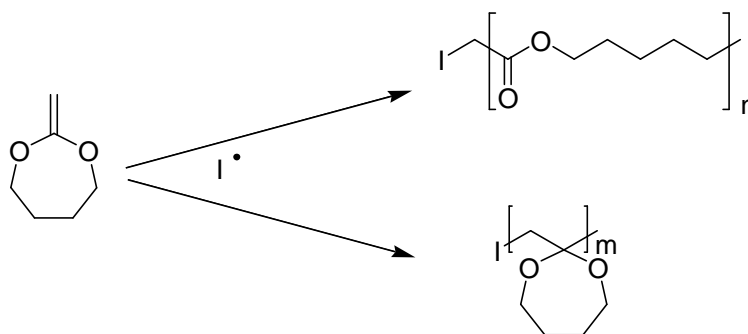
Schema 25: ^1H -NMR Spektrum des Gradientcopolymer NG200410-1 mit der Struktur (PMMA-co-PMDO)-PCI-(PMMA-co-PMDO) .

Tabelle 13: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Gradientcopolymere aus Methylmethacrylat und MDO, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (PCI), $\delta = 3,99$ ppm (PMDO) und $\delta = 3,59$ ppm (PMMA) wurde der Anteil der jeweiligen Polymere im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,99\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,59\text{ppm}$	berechneter Anteil PMMA/ %	berechneter Anteil PMDO/ %
NG200410-1	2	0,74	2,29	36	12
NG200410-2	2	0,84	5,34	56	9
NG200410-3	2	0,52	9,11	71	4
NG200410-4	2	1,73	11,06	68	10
NG290410-1	2	1,70	8,98	62	12
NG290410-2	2	1,60	9,00	63	11

Eine Bestimmung des PMDO-Anteils über Vergleich der Signale bei $\delta = 4,26$ ppm (Ethylenglykol) und der Summe der Signale bei $\delta = 4,03$ ppm (PCL) und $\delta = 3,99$ ppm (PMDO) bestätigte das Ergebnis im Rahmen der Messgenauigkeit.

In Ergänzung zu den Protonen-NMR-Spektren ist es bei der Aufklärung der Mikrostruktur von MDO- Copolymeren auch nötig, die ^{13}C -NMR-Spektren zu untersuchen. Es ist bei der Polymerisation von MDO möglich, dass das Monomer nicht in einer radikalischen Ringöffnungspolymerisation reagiert, sondern in einer vinylischen, ringerhaltenden Polymerisation. Dies ist in Schema 26 dargestellt.



Schema 26: radikalische Polymerisation von 2-Methylen-1,3-dioxepan. Reaktion in einer Radikalischen Ringöffnungspolymerisation bzw. in einer radikalischen Ringerhaltenden Polymerisation.

Im Falle einer ringerhaltenden Polymerisation entsteht ein Acetal, welches im ^{13}C -NMR-Spektrum im Bereich von $\delta = 100$ ppm bis 110 ppm ein Signal ergibt. Das Ausbleiben eines solchen Signals bestätigt die vollständige Umsetzung des Monomers in der radikalischen Ringöffnungspolymerisation. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 58 dargestellt.

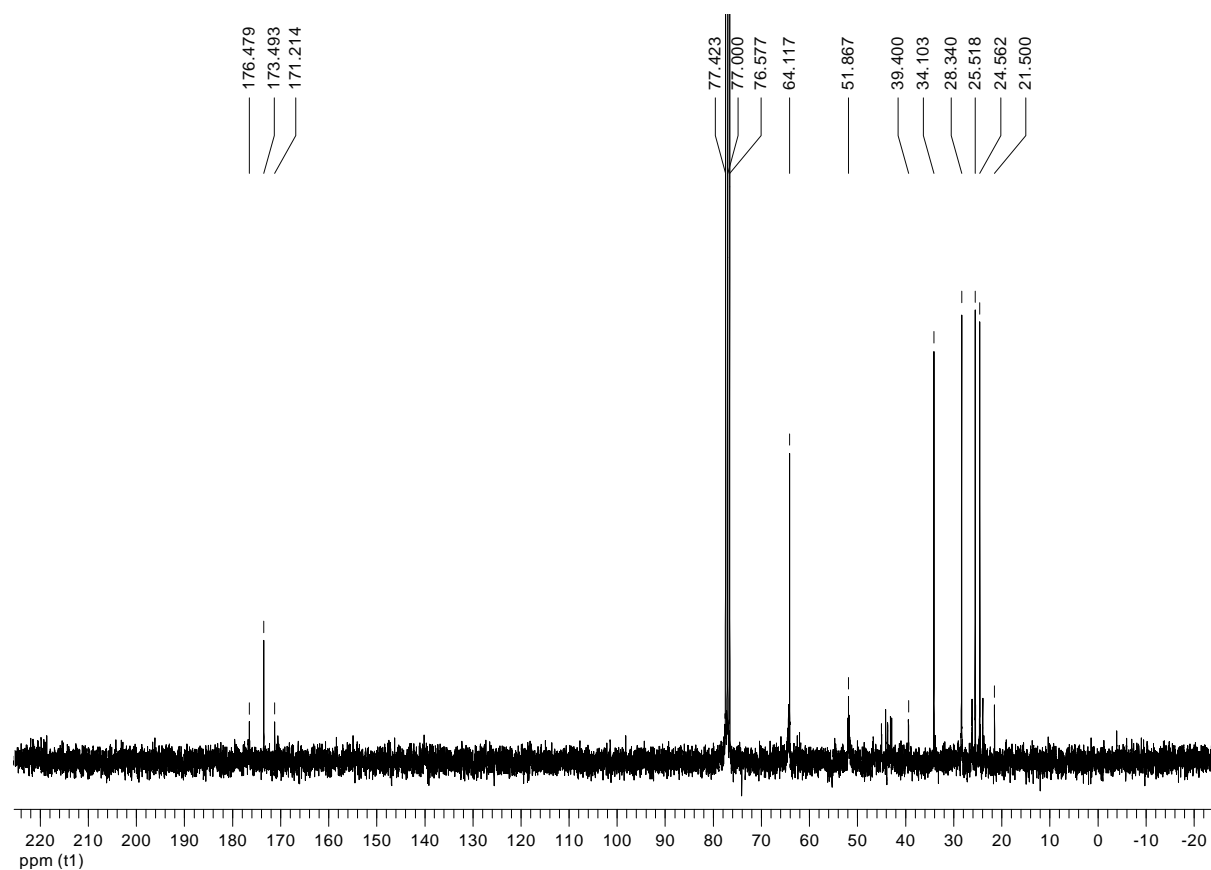


Abbildung 58: ^{13}C -NMR Spektrum des Gradientcopolymer NG200410-1 mit der Struktur (PMMA-co-PMDO)-PCI-(PMMA-co-PMDO).

5.4.2 Eigenschaften der Gradient-Copolymere

Analog zu den thermodynamischen Untersuchungen der PMMA-b-PCI-PMMA Blockcopolymere wurden auch die Gradientcopolymere untersucht. Die erhaltenen Thermogramme sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

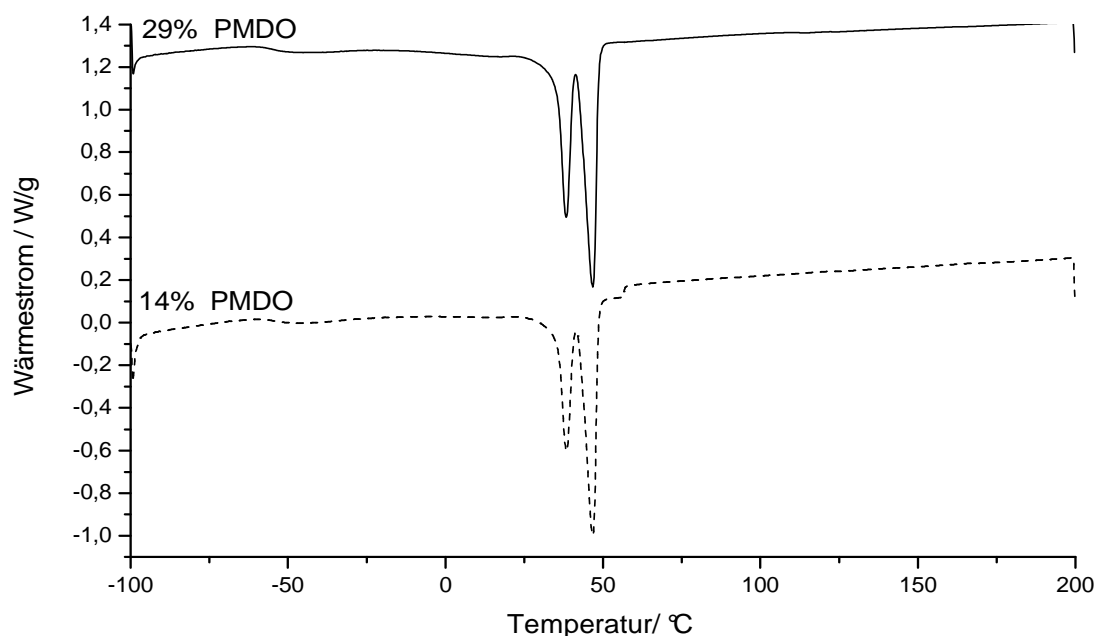


Abbildung 59: DSC-Kurve der Triblockcopolymere aus PCI3800 Makroinitiator und MDO (PMDO-b-PCI-b-PMDO). Schwarz 29%PMDO, gestrichelt: 14% PMDO.

In den DSC-Thermogrammen (Abbildung 59) der Triblockcopolymere PMDO-b-PCI-b-PMDO sieht man deutlich zwei Schmelzpunkte ($T_1 = 35\text{ °C}$, $T_2 = 48\text{ °C}$). Das entsprechende reine Polycaprolacton zeigt hingegen nur einen Schmelzpunkt bei 50 °C (Abbildung 60). Somit kann der Schmelzpunkt T_2 dem PCI und T_1 dem PMDO zugeordnet werden.

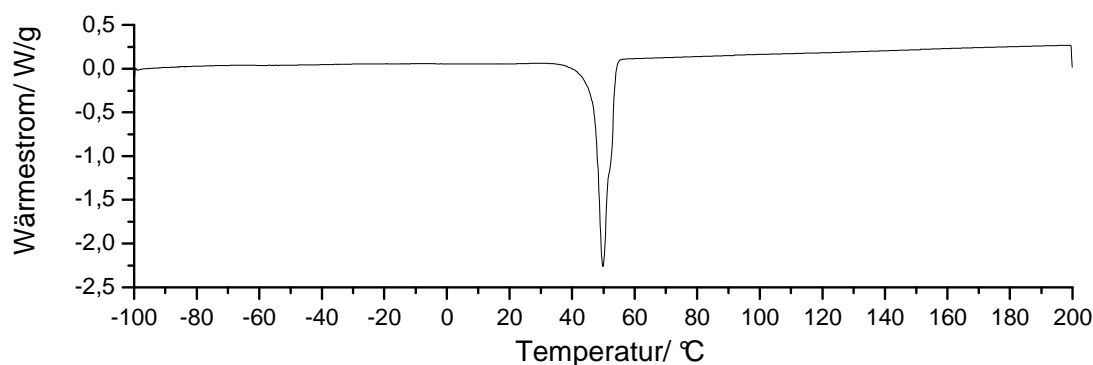


Abbildung 60: DSC-Kurve des reinen Polycaprolacton mit einer Segmentlänge von 3800Da.

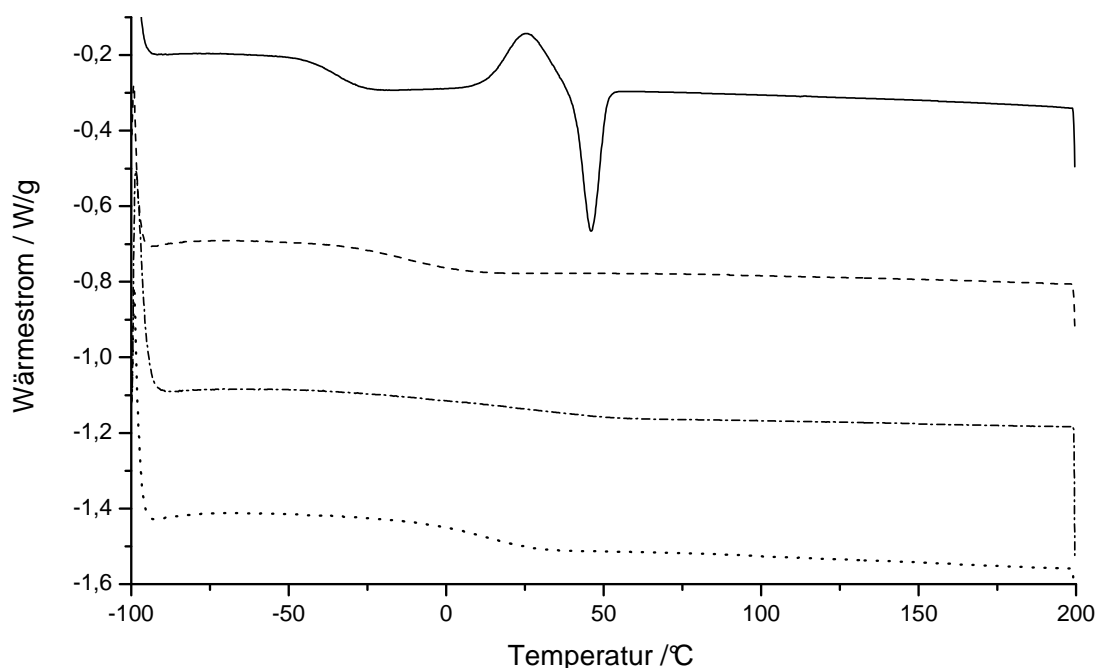


Abbildung 61: Differentialkalorimetrie der (PMDO-stat-PMMA)-b-PCI-b-(PMDO-stat-PMMA) Gradient-copolymere. durchgezogene Kurve: Copolymer mit 47%PCI, 36%PMMA, 12%PMDO; gestrichelte Kurve: Copolymer mit 31% PCI, 56% PMMA, 9% PMDO, strichpunkt Kurve: Copolymer mit 23%PCI, 71% PMMA, 4% PMDO, gepunktete Kurve: Copolymer mit 18% PCI, 66% PMMA, 10% PMDO.

Aus den Thermogrammen der Gradientcopolymere wurden erneut Informationen über das Kristallisationsverhalten gewonnen. Das Ausbleiben eines Schmelzpunktes in den Thermogrammen bedeutet erneut keine kristallinen Anteile. Dies ist entscheidend für die Transparenz der Polymerfilme. Die Glasübergangstemperaturen werden in der Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Glasübergangstemperaturen der Gradientcopolymere.

Probe	Anteil PMMA/ %	Anteil PMDO/ %	Anteil PCI/ %	T _g / °C
NG200410-1	36	12	47	-32,6
NG200410-2	56	9	31	-9,8
NG200410-3	71	4	23	43,2
NG200410-4	68	10	17	10,3
NG290410-1	62	12	21	2,35
NG290410-2	63	11	21	7,32

Es ist zu erkennen, dass die Lage der Glasübergangstemperatur vom Anteil an PMMA bestimmt wird. Ein steigender PMMA-Anteil führt zu einem Anstieg in der T_g.

Analog zu der Transparenzmessung bei den PMMA-b-PCI-b-PMMA Triblockcopolymeren wurden auch die Gradientcopolymere im UV-Vis Spektrometer untersucht. Ausgewertet wurde auch hier die Transparenz bei $\lambda = 500\text{nm}$ und auf eine einheitliche Schichtdicke von 0,1mm normiert.

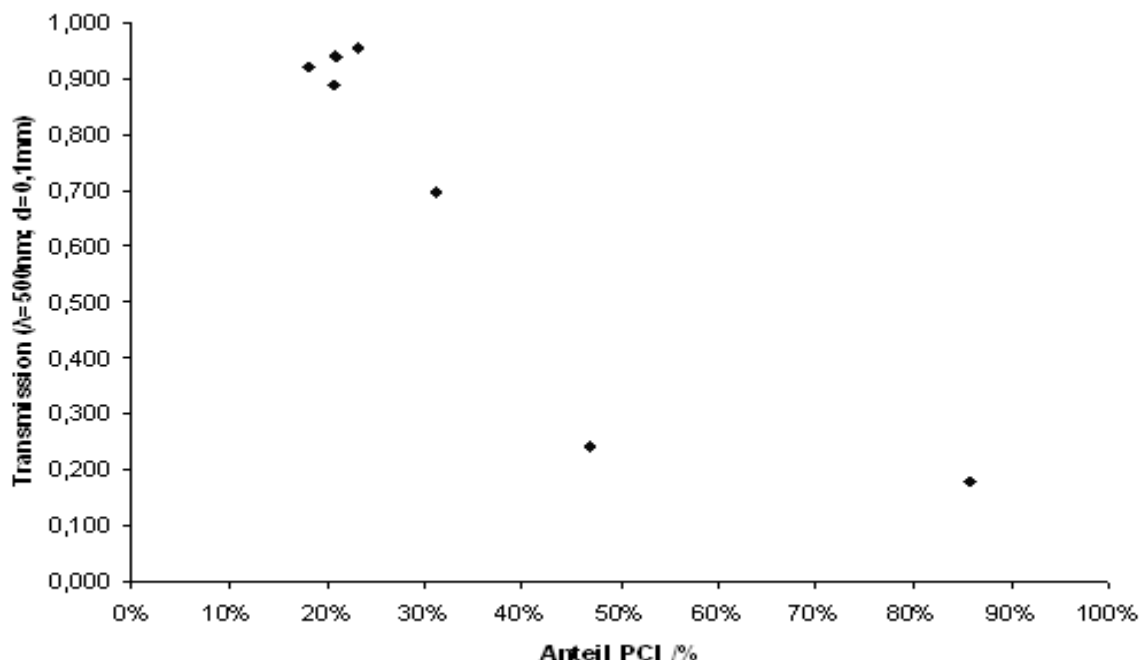


Abbildung 62: Transparent der Gradientcopolymere bei $\lambda = 500\text{nm}$ und einer Schichtdicke von 0,1mm.

5.4.3 Hydrolyse der Gradient-Copolymere

Zum eindeutigen Nachweis des Einbaus der Estergruppen in die PMMA-ketten wurden die Gradient Blockcopolymere unter alkalischen Bedingungen hydrolysiert. Dazu wurde das Polymer in Tetrahydrofuran gelöst und mit einer 5%igen Lösung von Kaliumhydroxyd in Methanol versetzt und refluxiert. (0,4g Polymer in 15mL THF + 20mL MeOH)

In einem ersten Durchgang wurden im Abstand von 24 Stunden Proben entnommen und mittels GPC untersucht.

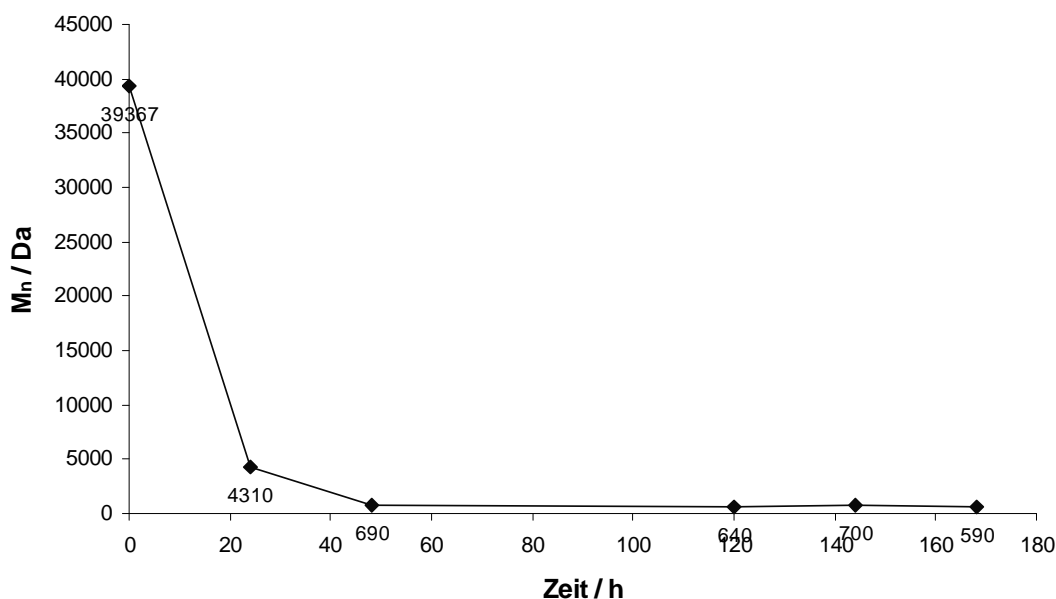


Abbildung 63: Entwicklung der mittlere Molekularmasse (M_n aus GPC) nach Hydrolyse der (PMMA-co-PMDO)-b-PCl3800-b-(PMDO-co-PMMA) Gradient Blockcopolymere. Probe NG200410-4, bestehend aus 17 % PCl, 68 % PMMA und 10 % PMDO.

Die nach dem Abbau erhaltene Reaktionsmischung mit Tetrahydrofuran und KOH/Methanol wurde durch Silica-Gel filtriert. Diese Filtersäule wurde nochmals mit Tetrahydrofuran gewaschen. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, konnte ein viskoses Öl erhalten werden. Dies entspricht der erwarteten Beobachtung für Oligomere.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das erhaltene Produkt mittels Oligomer-GPC analysiert. Dabei wurde ein mittleres Molekulargewicht von $M_n = 880$ Da bestimmt.

Diese Hydrolyse wurde erneut durchgeführt und die Aufarbeitung erfolgte bereits nach 24 Stunden. Das Ergebnis der ersten Oligomer-GPC konnte bestätigt werden. Damit ist ein quantitativer Abbau des Polymers unter alkalischen Bedingungen bereits nach 24 Stunden vollständig erfolgt.

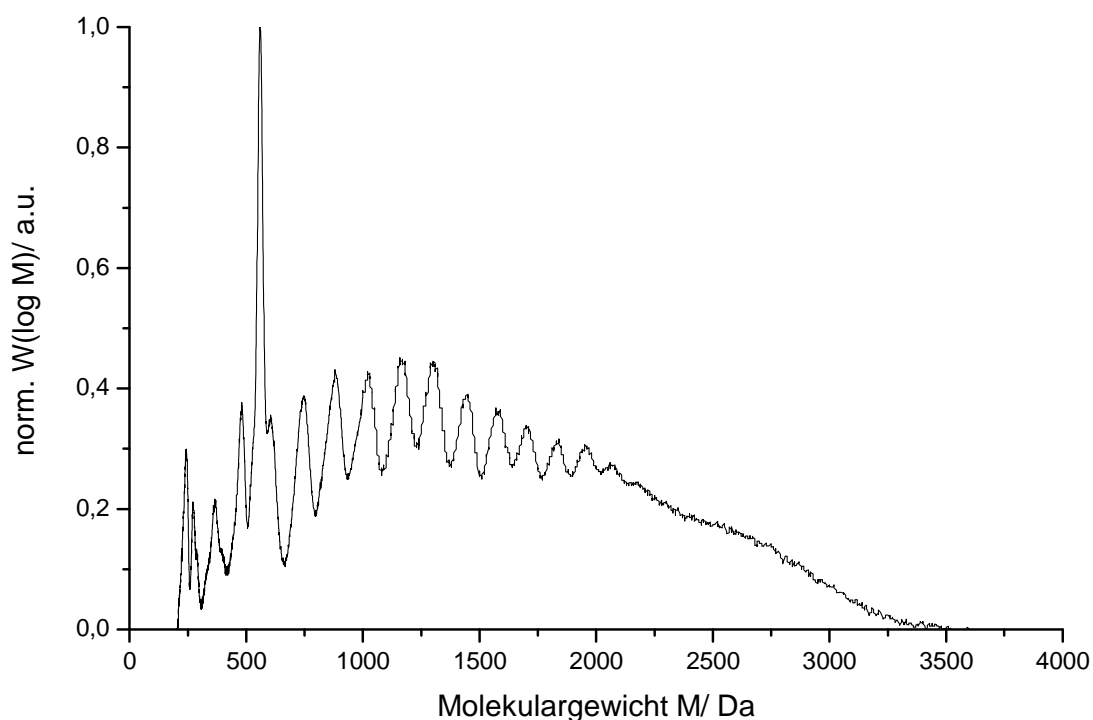


Abbildung 64: Molekulargewichtsverteilung des Hydrolyseproduktes der Probe NG200410-4. $M_n = 700$ Da; $M_w = 1080$ Da.

Die beschriebene alkalische Hydrolyse wurde analog für ein weiteres Copolymer durchgeführt. Bei der Synthese der Probe NG200410-2 wurde die halbe Monomerkonzentration im Bezug auf den Initiator eingesetzt. Das Verhältnis MMA zu MDO blieb konstant bei 1 zu 1.

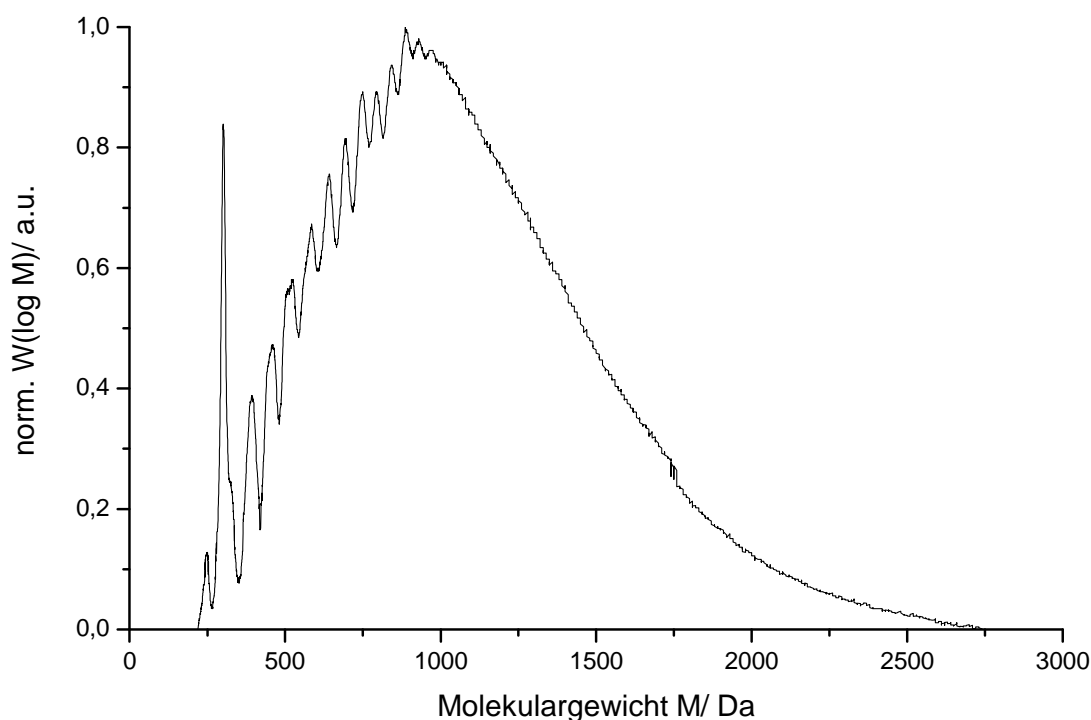


Abbildung 65: Molekulargewichtsverteilung des Hydrolyseproduktes der Probe NG200410-2. $M_n = 680$ Da; $M_w = 880$ Da.

Beide Molekulargewichtsverteilungen zeigen den typischen Verlauf für ein Polymer. Aufgrund der höheren Auflösung ist jedoch auf der Seite der kleineren Molekularmassen eine Aufspaltung in die einzelnen Homologen mit entsprechendem Polymerisationsgrad zu sehen.

Es konnte somit gezeigt werden, dass das hergestellte Gradient-Blockcopolymer unter alkalischen Bedingungen in kurzer Zeit vollständig abgebaut wird. Lediglich kurze Oligomerketten aus Polymethylmethacrylat bleiben erhalten. Diese sind jedoch aufgrund der besseren Löslichkeit in Wasser für Mikroorganismen leichter zugänglich. Damit sind der vollständige Abbau und die Rückführung in den natürlichen Stoffkreislauf möglich.

5.4.4 Mechanische Eigenschaften der Gradient-Copolymere

Die mechanischen Eigenschaften der Gradientcopolymere sollten sich aufgrund ihrer geänderten Kettenstruktur deutlich von den Triblockcopolymeren unterscheiden. Um dieses genauer zu untersuchen, wurden zuerst Filme der Gradientcopolymere hergestellt und deren Oberflächenhärte bestimmt. Die Ergebnisse werden in Abbildung 66 dargestellt.

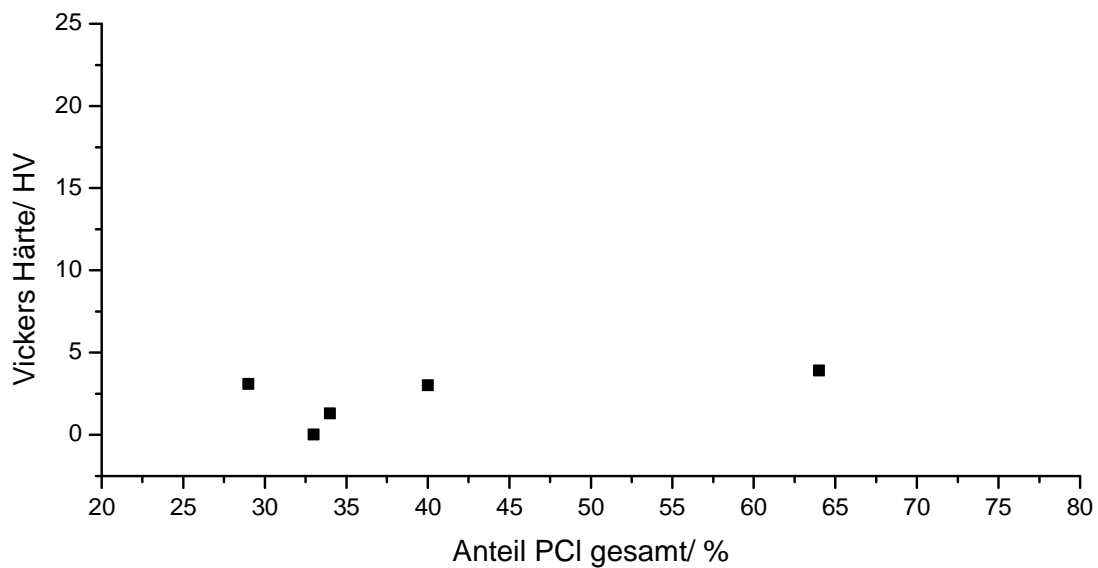


Abbildung 66: Härte nach Vickers der Gradientcopolymere.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Gradientcopolymere eine sehr geringe Oberflächenhärte ausweisen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Polymethylmethacrylatkette von Polycaprolactoneinheiten unterbrochen wird. Daher ist die Glasübergangstemperatur deutlich herabgesetzt und die PMMA-domänen können nicht mehr das Hartsegment im Copolymer ausbilden.

Weiterhin wurde in Zug-Dehnungsmessung der jeweilige Elastizitätsmodul der einzelnen Gradientcopolymere ermittelt. Dazu wurde für jede Probe ein Film mit einer Dicke von ca. 0,1 mm bis 0,4 mm aus Lösung hergestellt. Nach Trocknung bei 80°C für 48 Stunden und Alterung bei 25°C für weitere 24 Stunden wurden daraus knochenförmige Ausschnitte mit einer Länge von 35 mm und einer Breite von 2 mm ausgestanzt. Die Messungen erfolgten bei einer Temperatur von 20 °C. Aufgrund der Lage der Glasübergangstemperaturen in Relation zur Raumtemperatur bei der Messung zeigen die Proben ein jeweils typisches mechanisches Verhalten.

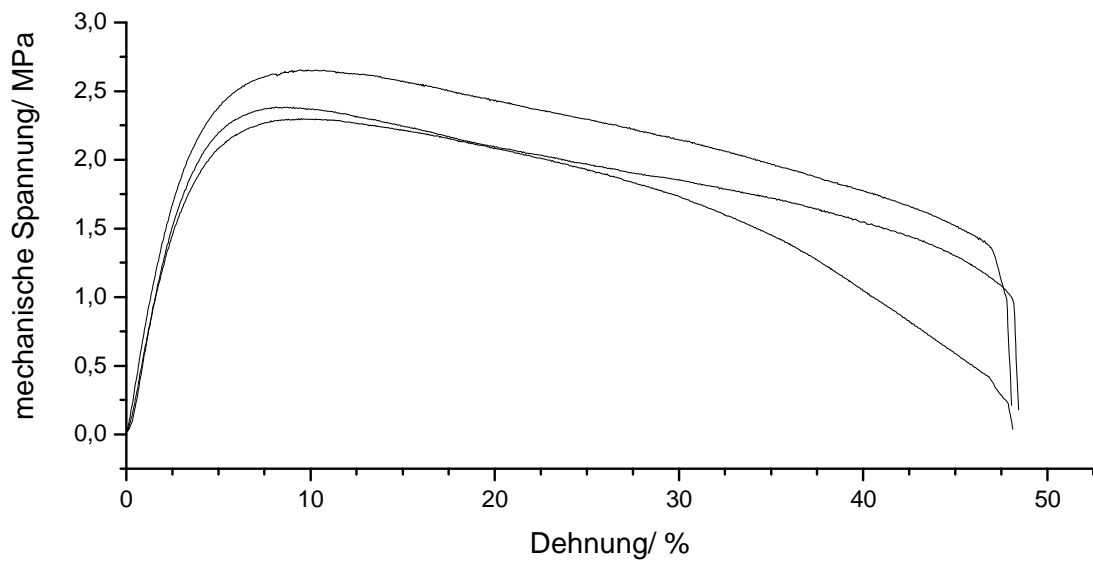


Abbildung 67: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG200410-1. Glasübergangstemperatur der Probe $T_g = -33\text{ °C}$.

Aufgrund der sehr niedrigen Glasübergangstemperatur kommt es bei anlegen einer mechanischen Spannung zu einem Fließen der Probe. Zu erkennen ist dies an der stark nachlassenden Kraft bei zunehmender Dehnung. Dies führt schließlich zu vollständigem Formverlust, die Probe zerreißt bei relativ geringer Kraft.

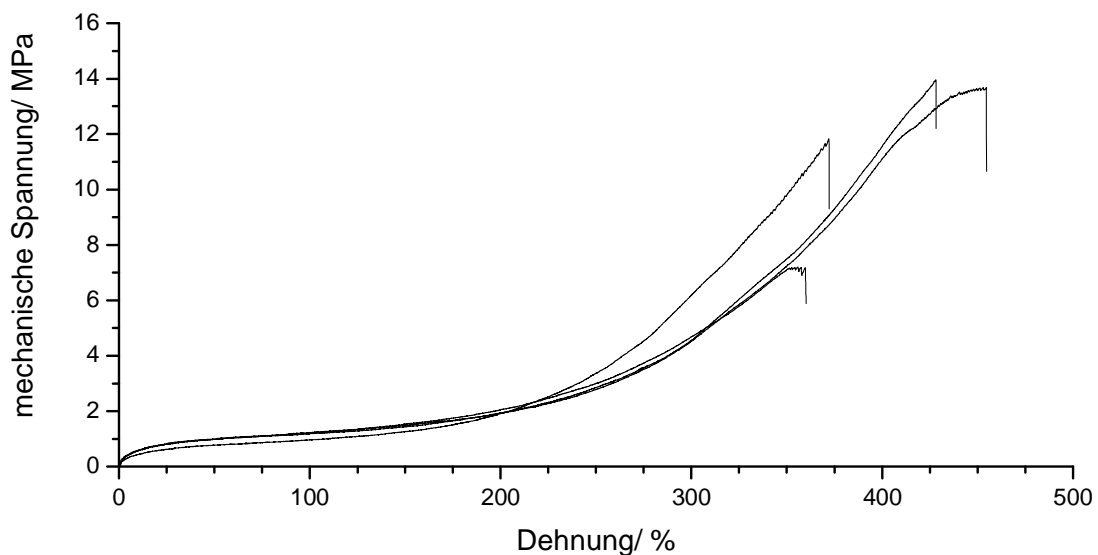


Abbildung 68: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG200410-2. Glasübergangstemperatur der Probe $T_g = -10\text{ °C}$.

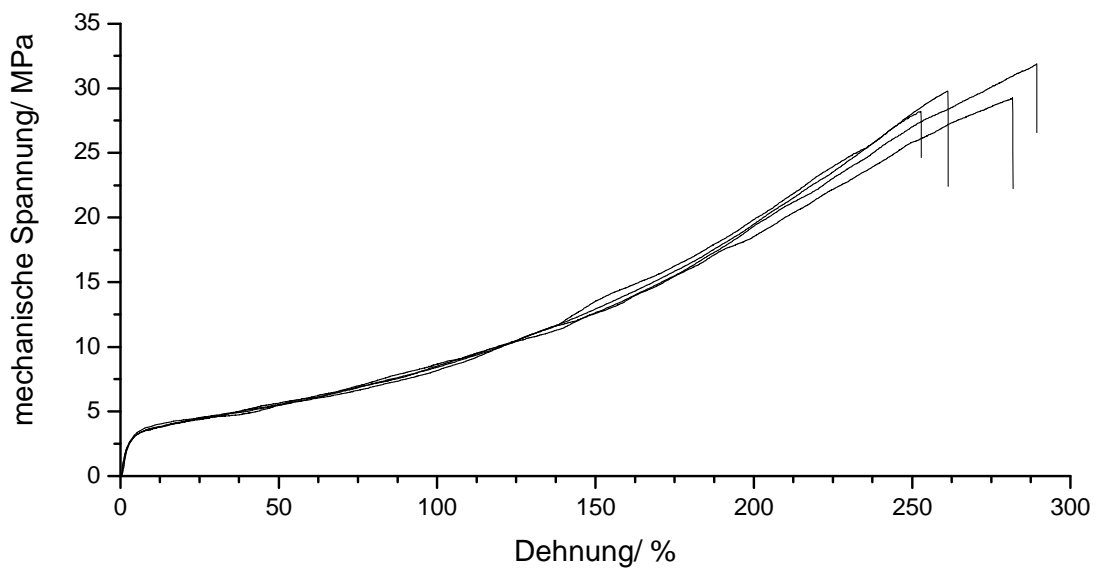


Abbildung 69: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG200410-4. Glasübergangstemperatur der Probe $T_g = 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Bei den Proben in Abbildung 68 und Abbildung 69 Abbildung 70 ist aufgrund des höheren Glaspunktes kein sofortiges Zerfließen zu erkennen. Die Proben können stark gedehnt werden und dabei eine hohe Kraft aufnehmen.

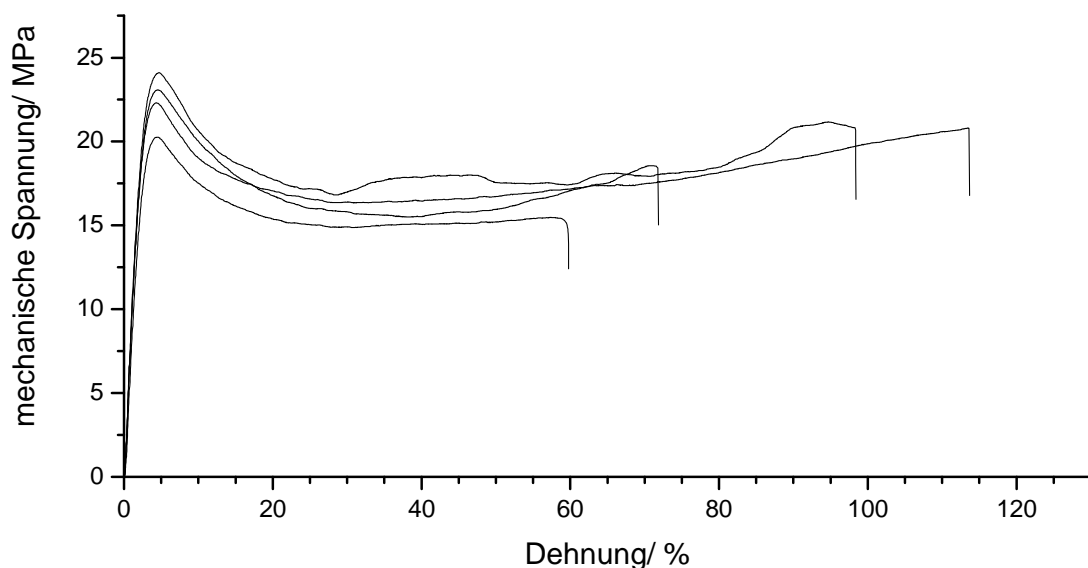


Abbildung 70: Verlauf der mechanischen Spannung bei Dehnungen mit einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurden Prüfknochen der Probe NG200410-3. Glasübergangstemperatur der Probe $T_g = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Für die Probe NG200410-3 in Abbildung 70 konnte in der Differentialkalorimetrie eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden. Dieser liegt deutlich über der Temperatur von $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei der die Zug-Dehnungsmessungen durchgeführt wurden. Somit

befindet sich die Probe bei der Messung im Glaszustand. Sie zeigt erst nach Überwinden der Elastizitätsgrenze bei einer mechanischen Spannung von 22 MPa ein Fließen.

Die ermittelten mechanischen Daten für die Gradientcopolymere werden in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Zusammenfassung der mechanischen Daten der Gradientcopolymere. Eingetragen sind Glasübergangstemperatur T_g ; Elastizitätsmodul E_{mod} ; Maximalkraft F_{max} ; Maximalspannung σ_M ; Dehnung bei Bruch dL_{Bruch} .

Probe	$T_g / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{mod}} / \text{GPa}$	$F_{\text{max}} / \text{N}$	σ_M / MPa	$dL_{\text{Bruch}} / \%$
NG200410-1	-33	0,074	0,95	2,3	43
NG200410-2	-10	0,014	3,81	11,7	404
NG200410-4	10	0,111	8,45	29,8	272
NG200410-3	43	1,070	4,09	22,4	86

Um das elastomere Verhalten der Probe NG200410-2 (31 % PCI, 56 % PMMA, 9 % PMDO; $T_g = -10^\circ\text{C}$) genauer zu studieren, wurde in einem weiteren Zug-Dehnungsexperiment die Probe 40 mal um 200 % gedehnt. Aufgezeichnet wurde die dabei benötigte Kraft als Funktion der Zeit. Das erhaltene Diagramm ist in Abbildung 71 dargestellt.

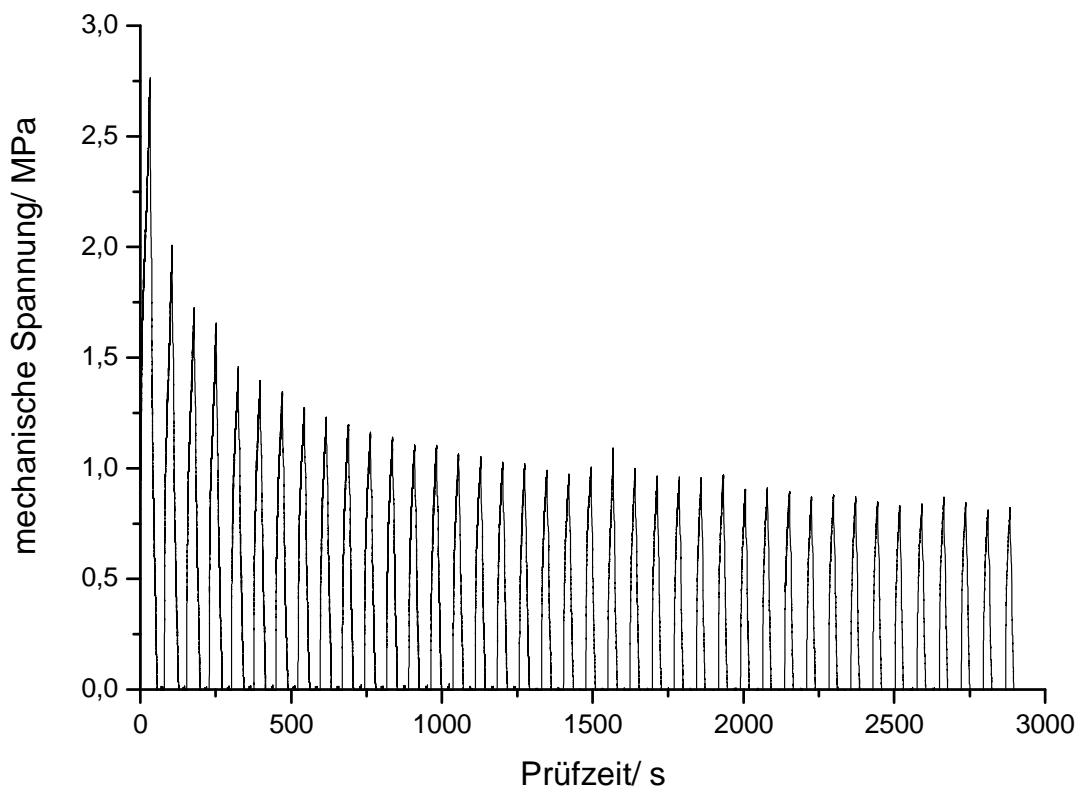


Abbildung 71: Verlauf der mechanischen Spannung bei 40 wiederholten Dehnungen um 200 % bei einer Rate von 50 mm/min. Gemessen wurde ein Prüfknochen der Probe NG200410-2 mit einer Schichtdicke von 0,15 mm.

Deutlich zu sehen ist eine Abnahme der Maximalkraft bei den wiederholt durchgeführten Dehnungen. Dies ist das Resultat der niedrigen Glasübergangstemperatur, die es den Polymerketten ermöglicht, sich neu anzuordnen. Jedoch erreicht die Maximalspannung einen Grenzwert von 1,0 MPa und das Material zeigt ab hier deutlich einen elastomeren Charakter.

5.5 *Miniemulsionspolymerisation mit PCI-Azo-Initiatoren*

Als weitere Anwendung der Polymeren Azo Initiatoren sollte die Miniemulsionspolymerisation untersucht werden. Damit sollten Latexdispersionen hergestellt werden, welche zu einem großen Teil aus Polycaprolacton bestehen. Ähnliche Arbeiten wurden von Yoshida durchgeführt. ^[77] Ein wesentlicher Unterschied bestand in der Durchführung der Polymerisation als Suspensionspolymerisation. Es wurden Azo-bis-isobutyronitril und Polydimethylsiloxan Makro Azoinitiatoren zur Polymerisation von Styrol eingesetzt. Bei der Verwendung eines Initiatorgemisches konnten gute Umsätze beobachtet werden. Die ausschließliche Verwendung von PDMS-initiatoren lieferte jedoch nur ca. 20% Ausbeute. Die erhaltenen Partikel bestanden aus PDMS-block-Polystyrol mit einem mittleren Durchmesser von 4 Mikrometern.

Unser Ziel war die Synthese deutlich kleinerer Partikel, da diese generell eine höhere Stabilität der Dispersion zur Folge haben. Miniemulsionspolymerisation ist eine gut geeignete Methode zur Synthese von Latexdispersionen mit sehr kleinen Partikeln, üblicherweise mit mittleren Durchmessern unter 100nm^[78]. Weitere Vorteile sind der Bedarf an wenig Tensid und eine sehr enge Größenverteilung der Partikel. Der Grund für diese Homogenität sind die stabilen Tröpfchen nach der Ultraschallbehandlung. Hierbei wird die Ostwaldreifung durch die Zugabe eines weiteren Hydrophobs (Wasserunlösliche Komponente) unterbunden. Dieses Hydrophob verbleibt natürlich in den Latexpartikeln.

5.5.1 Durchführung der Miniemulsionspolymerisation

In der vorliegenden Arbeit wurden die synthetisierten Polycaprolacton-Azoinitiatoren für die beiden Funktionen Initiator und Hydrophob eingesetzt. Dieser Ansatz führt zur Bildung einer Triblock-copolymer Struktur in der Form Polystyrol-Polycaprolacton-Polystyrol in den Partikeln. Kein weiteres Hydrophob war zur Synthese der PS-b-PCI-b-PS und PMMA-b-PCI-b-PMMA Latices notwendig. Zwei der zuvor in Kapitel 5.2 beschriebenen Polycaprolacton-Azo Initiatoren mit einer PCI-Segmentlänge von 1660 Da und 3800 Da wurden eingesetzt.

Die generelle Eignung der Polycaprolacton Azo Initiatoren in der Miniemulsionspolymerisation sollte mit Styrol und Methylmethacrylat als Monomere getestet werden. Zur Durchführung der Miniemulsionspolymerisation wurde der jeweilige Initiator vollständig in dem Monomer gelöst. Dann wurde eine wässrige Lösung mit 0.02mol/L Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) zugegeben. Die durchgeführten Reaktionen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 16: Miniemulsionspolymerisation mit Polymeren Azo Initiatoren. 0.42g Polymer Azo Initiator wurde im Monomer gelöst, danach Zugabe von 12mL entgastem Wasser (0.02mol/L CTAB enthalten). Dispergieren mit Ultraschall für eine Minute bei 30W, Reaktion zwei Stunden bei 80°C, a) 0.84g Polymer Azo Initiator. In allen Durchgängen beträgt der theoretische Feststoffanteil 22%.

Nr.	Initiator	Monomer	m_{monomer} /g	PCI-anteil /%	Feststoffanteil /%	Durchmesser /nm (σ /nm)
1.	PCI1660MAI	Styrol	3	11.3	19.4	86 (10.3)
2.	PCI3800MAI	Styrol	3	11.3	22.5	137 (28.3)
3.	PCI3800MAI	Styrol	1.5	20.4	15.5	75 (7.7)
4.	PCI3800MAIa)	Styrol	0.75	50.5	n.d	n.d
5.	PCI3800MAI	MMA	3	10.9	22.0	86 (35.3)
6.	PCI3800MAI	MMA	1.5	19.7	10.2	45 (11.2)

5.5.2 Charakterisierung der Dispersion

Der Feststoffanteil einer Dispersion kann über die Thermogravimetrie bestimmt werden. Dazu wird ein Tropfen der Dispersion unter Stickstoffatmosphäre erhitzt. Anfangs verdunstet das Wasser und andere flüchtige Bestandteile, wie z.B. nicht verbrauchtes Monomer. Zurück bleibt das Polymer, welches je nach chemischer Zusammensetzung erst ab ca. 300°C zersetzt wird. Die Höhe dieses Plateaus entspricht nun dem Massenanteil der festen Bestandteile der Dispersion. Für die hier hergestellten Dispersionen sind die Messkurven in Abbildung 72 dargestellt, die ermittelten Werte wurden bereits in Tabelle 16 zusammengefasst.

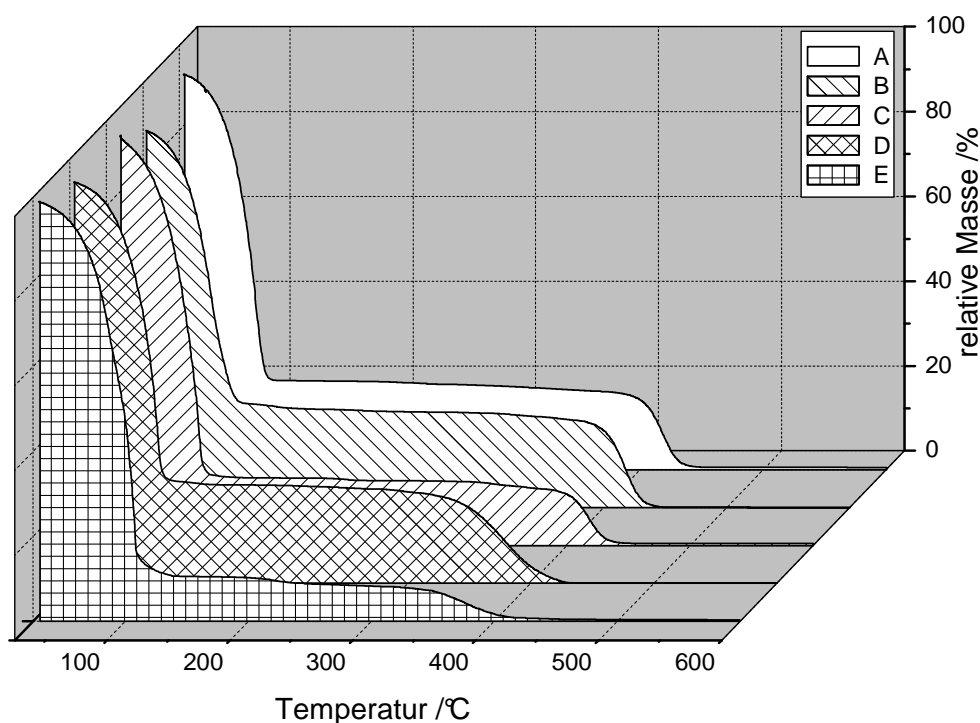


Abbildung 72: Thermogravimetrie-messkurven der Dispersionen aus der Miniemulsionspolymerisation. A: PS-Partikel aus PCI1660-Azo-Initiator, Nr. 1, Tabelle 16; B: PS-Partikel aus PCI3800-Azo-Initiator, Nr. 2, Tabelle 16; C: PS-Partikel aus PCI3800-Azo-Initiator, Nr. 3, Tabelle 16; D: PMMA-Partikel aus PCI3800-Azo-Initiator, Nr. 5, Tabelle 16; E: PMMA-Partikel aus PCI3800-Azo-Initiator, Nr. 6, Tabelle 16.

Die Kurven der thermogravimetrischen Messungen für die Durchgänge 1,2,3,5 und 6 zeigen den erwarteten Verlauf. Die Probe NG020810-1 (Nr.4) sollte eine Blockcopolymerzusammensetzung von 50% Polycaprolacton und 50% Polystyrol liefern. Er wurde nicht vermessen, da in der durchgeführten Miniemulsionspolymerisation keine Dispersion erhalten wurde. Der gesamte Reaktionsansatz verfestigte sich während der Reaktion und präzipitierte. Daher wird dieser Durchgang in der folgenden Diskussion nicht weiter besprochen.

Auch bei den Miniemulsionspolymerisationen mit theoretisch 20% Polycaprolacton im Blockcopolymer (Nr.3 PS-b-PCl3800-bPS und Nr. 6 PMMA-b-PCl3800-b-PMMA) trat dieser Effekt in stark verminderter Form auf. Es konnte bei diesen beiden Ansätzen nur ein Feststoffgehalt von 15.5% bzw. 10.2% erreicht werden (entspricht den Kurven C und E in Abbildung 72).

Die Reaktionen mit einem theoretischen Polycaprolactonanteil von 11% verliefen wie erwartet. In der Thermogravimetrie wurden hier die theoretischen Feststoffgehalte von 22% im Rahmen der Messgenauigkeit experimentell bestätigt. Eine Erklärung hierfür liefert der Vergleich der Reaktionstemperatur mit dem Schmelzpunkt von Polycaprolacton. Alle Miniemulsionspolymerisationen wurden bei 80°C durchgeführt. Der Schmelzpunkt von Polycaprolacton liegt jedoch bei 55°C. Der Polymer-Azo-Initiator liegt zu Beginn der Reaktion in Lösung vor. Im Verlauf der Polymerisation bildet sich dann das Polystyrol bzw. PMMA und es kommt zur Entmischung der Polymere. Ab diesem Zeitpunkt ist der stabilisierende Mechanismus eines Hydrophobs nicht mehr möglich und in Kontakt geratene Partikel verschmelzen. Bei geringerem Polycaprolactonanteil ist dies natürlich nur noch eingeschränkt möglich, da der feste Polystyrol- bzw. PMMA-Anteil das Partikel mechanisch stabilisiert.

Um das Problem zu umgehen bieten sich verschiedenen Lösungsansätze an. Einerseits kann ein anderer Polymer Azo Initiator verwendet werden, welcher einen höheren Schmelzpunkt oder eine höhere Glasübergangstemperatur besitzt. Außerdem sollte eine Reaktion bei niedrigerer Temperatur eine Verbesserung mit sich bringen, jedoch ist dabei die Zerfallsrate des Initiators zu beachten. Eine weitere Möglichkeit stellt die UV-lichtinduzierte Initiatorzersetzung bei geringeren Temperaturen dar, jedoch wurde dies für den vorliegenden polymeren Azo Initiator noch nicht durchgeführt.

Die durch Miniemulsionspolymerisation erhaltenen Dispersionen waren über mehrere Wochen stabil. Es bildete sich kein Niederschlag.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurden von den Partikeln elektronenmikroskopische Aufnahmen am SEM angefertigt. Dazu wurde die Dispersion auf einen Siliziumwafer getropft

und eintrocknen gelassen. In den nachfolgenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind die erhaltenen Partikel der Durchgänge 1, 2 und 5 dargestellt.

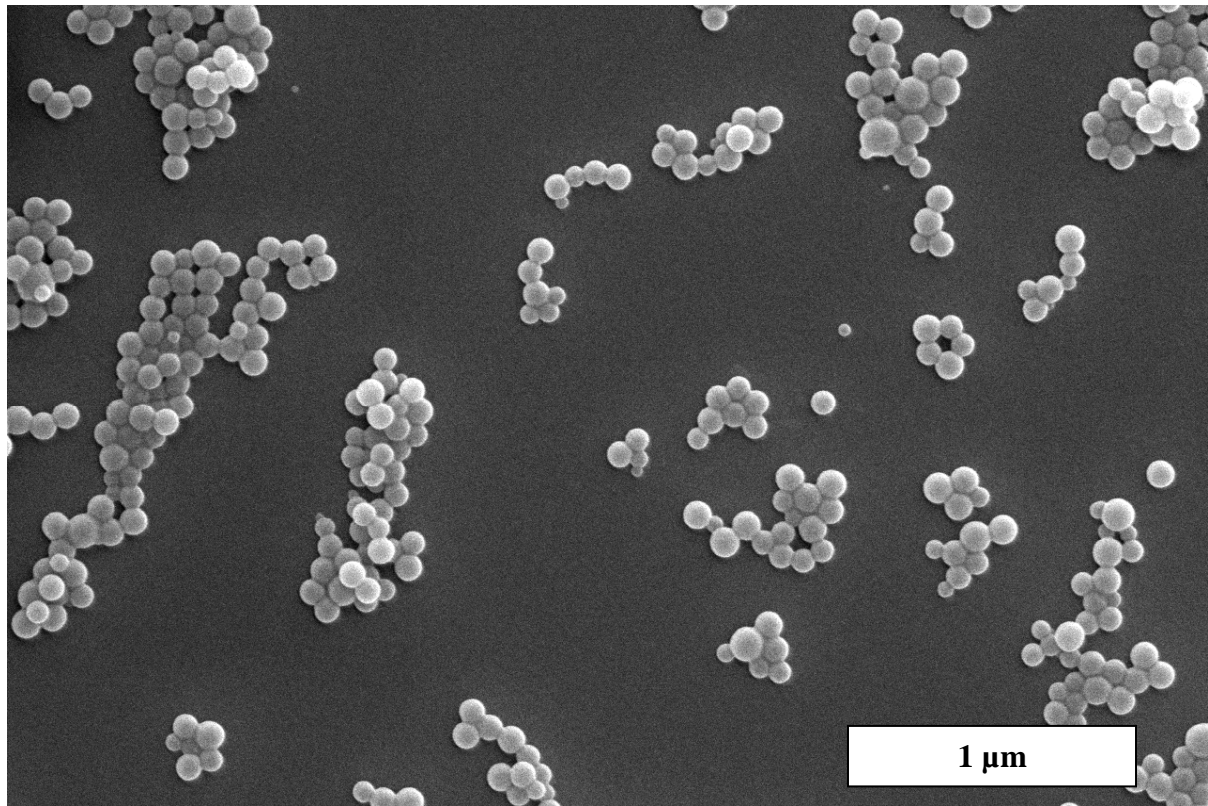


Abbildung 73: elektronenmikroskopische Aufnahmen der Polystyrol-b-Polycaprolacton1660-Polystyrol Partikel (Nr. 1, Tabelle 16). Hergestellt aus dem PC11660 Makro Azo Initiator und Styrol über Miniemulsionspolymerisation. Mittlerer Durchmesser $d = 86\text{nm}$ (Standardabweichung $\sigma = 10.3\text{nm}$).

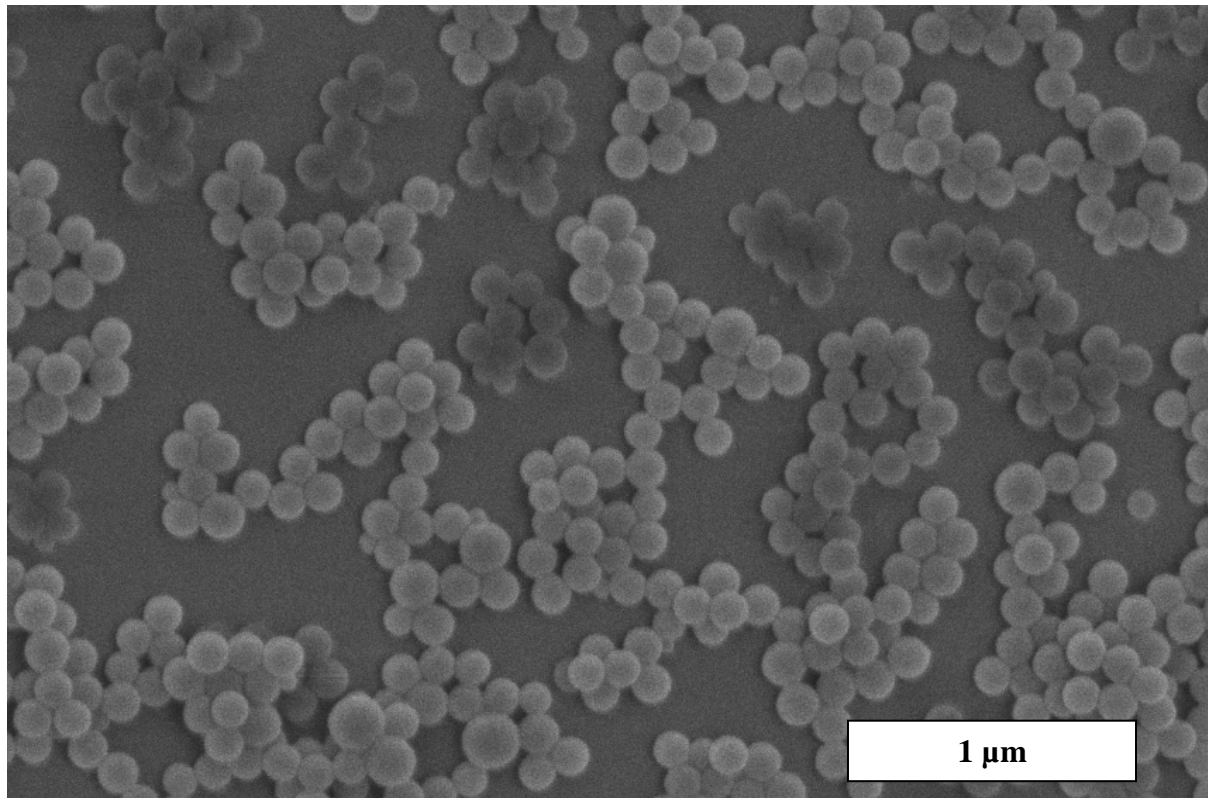


Abbildung 74: SEM-Abbildung der Polystyrol-b-Polycaprolacton3800-Polystyrol Partikel (Nr. 2, Tabelle 16). Hergestellt aus dem PC11660 Makro Azo Initiator und Styrol über Miniemulsionspolymerisation. Mittlerer Durchmesser $d = 137\text{nm}$ (Standardabweichung $\sigma = 28.3\text{nm}$)

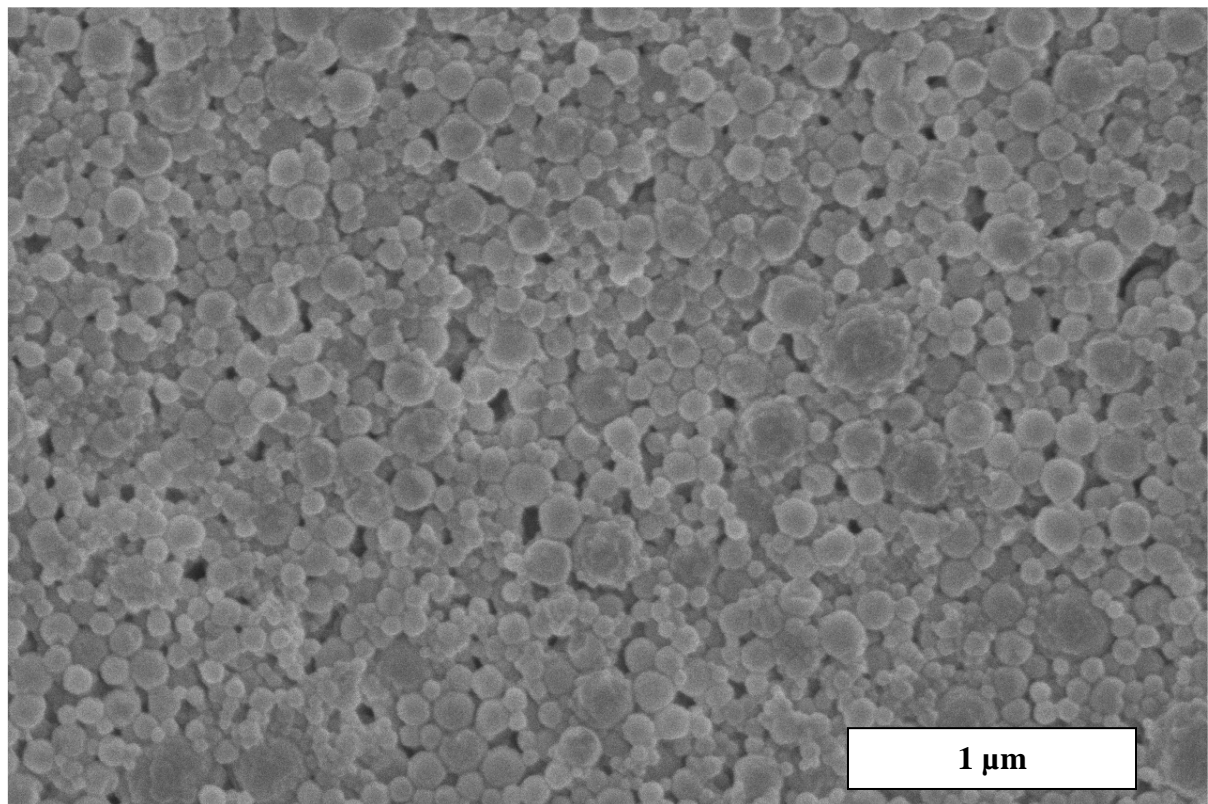


Abbildung 75: SEM-Abbildung der Polymethylmethacrylat-b-Polycaprolacton3800-Polymethylmethacrylat Partikel (Nr.2). Hergestellt aus dem PC13800 Makro Azo Initiator und Methylmethacrylat über Miniemulsionspolymerisation. Mittlerer Durchmesser $d = 86\text{nm}$ (Standardabweichung $\sigma = 35.3\text{nm}$).

5.5.3 Molekulare Charakterisierung der Blockcopolymere

Die Reaktionsprodukte der Miniemulsionspolymerisation wurden weiterhin auf molekularer Ebene untersucht. Dazu wurde die jeweilige Dispersion zuerst durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Das Polymer konnte dann mit Methanol gewaschen und in Chloroform aufgelöst werden. Nach Ausfällen in Methanol und Trocknen im Vakuum wurde das gereinigte Polymer mittels Gelpermeationschromatografie vermessen. Für die Durchgänge 1,2 und 5 sind die erhaltenen Elugramme in der folgenden Abbildung zusammengefasst.

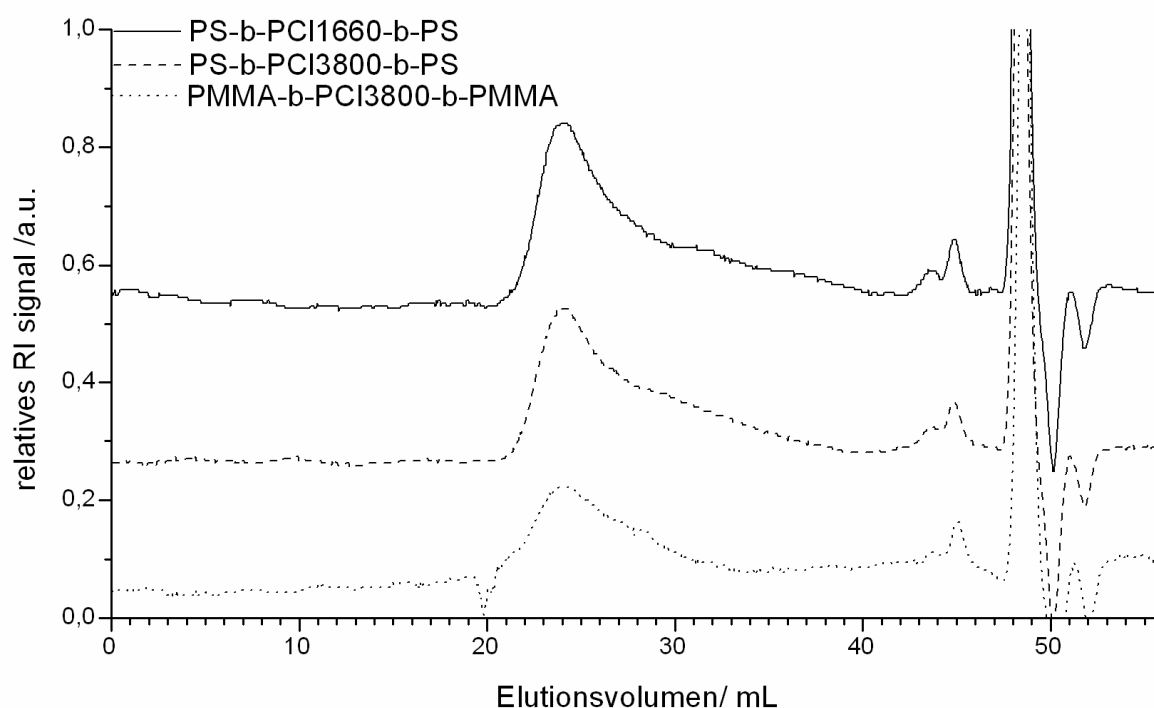


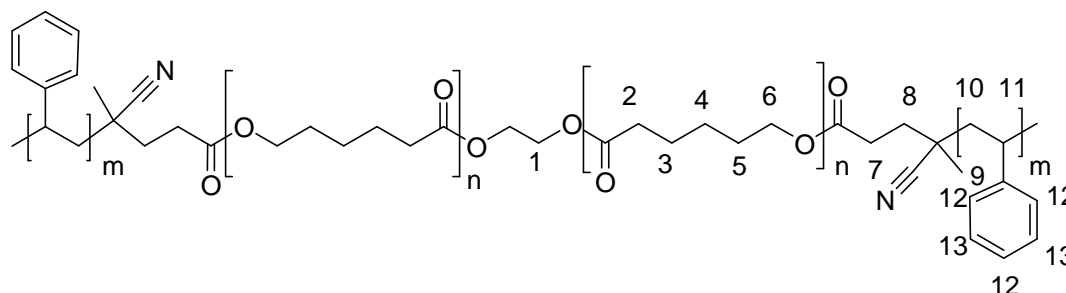
Abbildung 76: Überlagerung der GPC-elugramme der gereinigten Copolymere aus der Miniemulsionspolymerisation. Abgebildet ist das normalisierte Brechungsindexsignal. Das System besteht aus seiner PSS SDV Vorsäule 5 μ m und zwei PSS SDV linear Trennsäulen (10 μ m, 0,8 x 60cm). Eluent ist Tetrahydrofuran bei einem Fluss von 0,8mL/min und Toluol als interner Standard bei 48,6mL.

Die Elugramme der verschiedenen Blockcopolymere zeigen jeweils einen ähnlichen Verlauf. Alle Signalmaxima treten bei dem Ausschlussvolumen des GPC-Systems auf, welches bei 23mL liegt. Die entspricht hier einem Molekulargewicht von mindestens $M_n = 2.000.000\text{Da}$. Weiterhin ist in allen Elugrammen kein Signal des Initiators zu sehen. Diese liegen bei $V = 37,96\text{mL}$ für den PCI1660 Azo Initiator und bei $V = 37,56\text{mL}$ für den PCI3800 Azo Initiator.

Um eventuelle Störungen während der Messung durch verbliebenes Tensid auszuschließen, wurden die Messungen in einem stark polaren Eluenten wiederholt, Dafür wurde

Dimethylformamid mit Lithiumbromid verwendet. Diese Messungen bestätigten jedoch die bereits in Tetrahydrofuran gemachten Beobachtungen.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Blockcopolymere wurde mittels Protonen-NMR-spektroskopie untersucht. Die Signalzuordnung wird in den beiden nachfolgenden Abbildungen gezeigt.



Schema 27: Struktur der PS-b-PCI-b-PS Triblockcopolymere in den Partikeln aus der Miniemulsionspolymerisation.

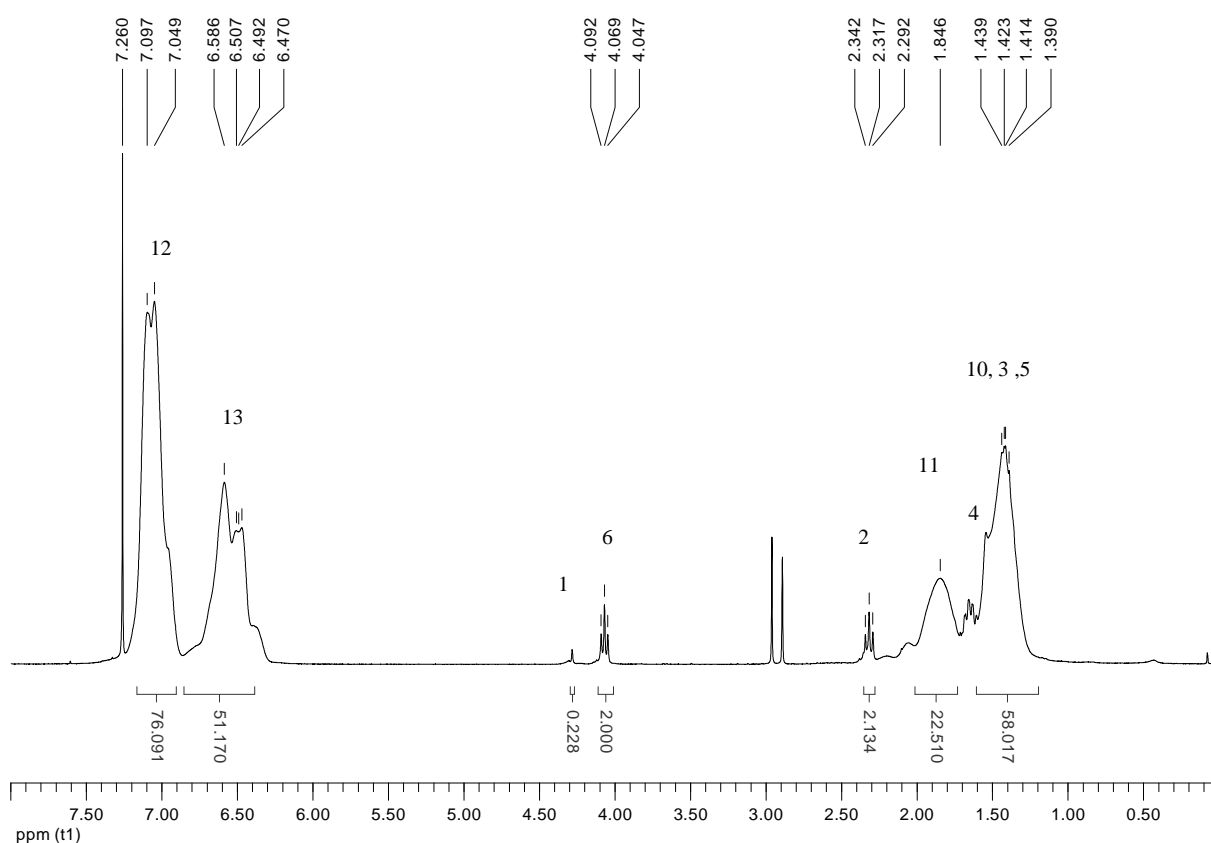
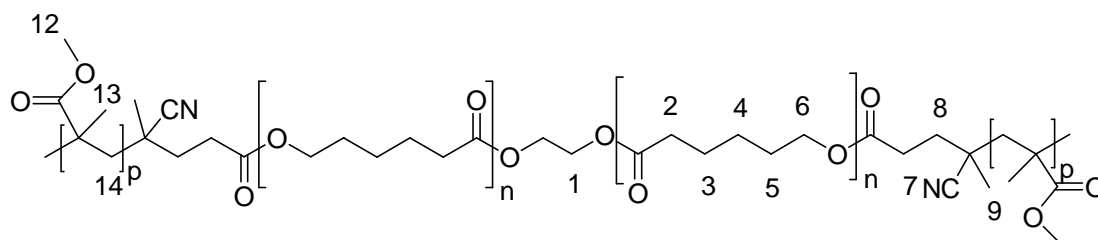


Abbildung 77: ^1H -NMR Spektrum des PS-*b*-PCl1660-*b*-PS Triblockcopolymers. Emulsion ausgefällt mit Methanol, Polymer in Chloroform gelöst und erneut in Methanol ausgefällt. Gemessen in CDCl_3 , Lösungsmittelsignal als interner Standard bei $\delta = 7,26\text{ppm}$ verwendet.

In den Spektren der Polystyrol-b-Polycaprolacton-b-Polystyrol Blockcopolymer kann das Signal Nr. 13 bei $\delta = 6.59\text{ppm}$ für Polystyrol und das Signal Nr. 6 bei $\delta = 4.07\text{ppm}$ für

Polycaprolacton verglichen werden. Die Werte für alle durchgeführten Reaktionen werden anschließend zusammengefasst.



Schema 28: Struktur der PMMA-b-PCI-b-PMMA Triblockcopolymere in den Partikeln aus der Miniemulsionspolymerisation.

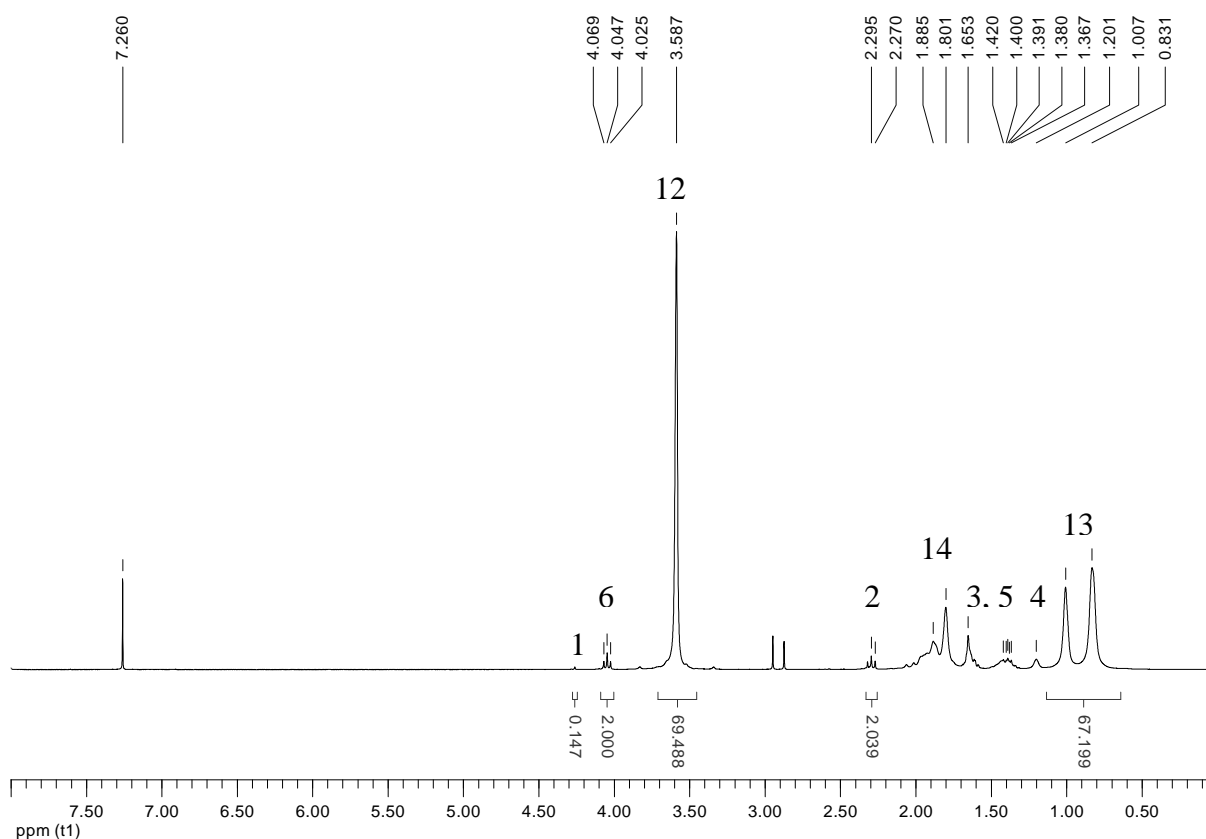


Abbildung 78: ^1H -NMR Spektrum des PMMA-b-PCI3800-b-PMMA Triblockcopolymers. Emulsion ausgefällt mit Methanol, Polymer in Chloroform gelöst und erneut in Methanol ausgefällt. Gemessen in CDCl_3 , Lösungsmittelsignal als interner Standard bei $\delta = 7,26\text{ppm}$ verwendet.

In den Spektren der PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymere werden die Signale der Methoxyprotonen Nr. 12 bei $\delta = 3,59\text{ppm}$ und das Signal Nr. 6 bei $\delta = 4,05\text{ppm}$ für Polycaprolacton verwendet. Die ermittelten Anteile an Polycaprolacton und Polystyrol bzw. Polymethmethacrylat werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 17: Partikelzusammensetzung nach Auswertung der NMR-Spektren.

Nr.	Initiator	Monomer	PCI-anteil (theoretisch) /%	PCI-anteil (gemessen) /%
1.	PCI1660MAI	Styrol	11.3	5,9
2.	PCI3800MAI	Styrol	11.3	5,0
3.	PCI3800MAI	Styrol	20.4	2,7
4.	PCI3800MAIa)	Styrol	50.5	n.d
5.	PCI3800MAI	MMA	10.9	4,1
6.	PCI3800MAI	MMA	19.7	4,5

In allen gemessenen NMR-Spektren war der bestimmte Anteil an Polycaprolacton geringer als erwartet. Da das Polymer nicht während der Reaktion abgebaut werden kann und insbesondere bei den Durchgängen 1,2 und 5 der theoretisch erwartete Feststoffanteil in der Dispersion bestimmt wurde, muss eine andere Ursache gefunden werden. Diese liegt in der Aufarbeitung der Rohpolymere. Falls einige der Polycaprolactonketten nicht chemisch an das Polystyrol bzw. Polymethylmethacrylat gebunden sind, wurden diese während des Aufreinigungsprozesses abgetrennt. Möglich wird dies durch Rekombinationsreaktionen direkt nach dem Initiatorzerfall. Ebenfalls ist es möglich, dass durch die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Miniemulsionspolymerisation das Monomer verbraucht wurde, bevor der gesamte Initiator zerfallen ist. Dann besteht keine Möglichkeit den Kettenwachstum durch diese Initiatorradikale zu starten.

Aufgrund der Löslichkeit von Polycaprolacton mit sehr kurzen Kettenlängen in Methanol kann eine Fraktionierung beim Ausfällen beobachtet werden. Eine Hydrolyse des Polycaprolactonanteils während der Aufarbeitung kann ausgeschlossen werden. In den anschließend gemessenen NMR-Spektren ist weiterhin das korrekte Verhältnis von Caprolactonsegmenten zum Initiator Ethylenglykol nachprüfbar. Dies würde sich ändern, falls ein Teil der Polycaprolactonkette durch Hydrolyse abgebaut würde. Die beweist, dass das Polycaprolacton unverändert vorliegt.

Bei der dynamischen Differentialkalorimetrie der Blockcopolymere wurden die erwarteten Glasübergangstemperaturen für Polystyrol bei 104°C und Polymethylmethacrylat bei 115°C gefunden. In den Proben mit den Polycaprolactonsegmenten mit einer Kettenlänge von $M_n = 3800$ Da wird ebenfalls wie bei den im Kapitel 5.3.3 diskutierten Blockcopolymeren ein Schmelzpunkt für den Polyester bei $T = 48$ °C gefunden. Übereinstimmend ist bei dem PS-b-PCI1660-b-PS Blockcopolymer kein Schmelzpunkt zu erkennen. Diese Segmente sind

zu kurz und damit nicht beweglich genug, um sich bei der Rekristallisation auszurichten. Dieser Befund bestätigt die Blockcopolymerstruktur der hergestellten Latexpartikel. Die gemessenen Thermogramme sind in der nachfolgenden Abbildung zusammengefasst.

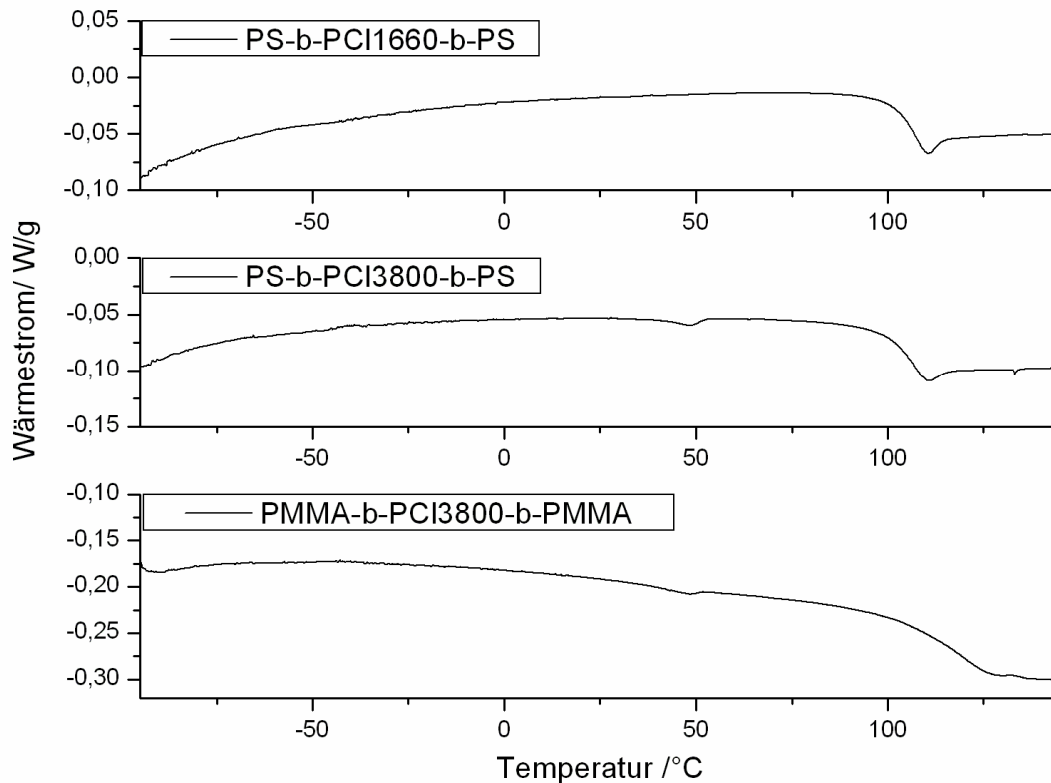


Abbildung 79: Überlagerung der Messkurven aus der dynamischen Differentialkalorimetrie der gereinigten Blockcopolymere. Gezeigt ist jeweils die zweite Heizkurve. Oben PS-b-PCI1660-b-PS, mitte: PS-b-PCI3800-b-PS, unten PMMA-b-PCI3800-b-PMMA.

5.5.4 Hydrolyse der Blockcopolymer-Partikel

Um die Stabilität der Partikel gegen Hydrolyse zu testen, wurden eine Probe der jeweiligen Dispersion unter alkalischen Bedingungen 22 Stunden auf 60°C erhitzt. Im Falle der PS-b-PCI-b-PS-partikel konnte keine Veränderung der Oberfläche oder der Größe beobachtet werden. In den hoch aufgelösten SEM-Aufnahmen (Abbildung 80) sind die PS-b-PCI1660-b-PS nach entsprechender Behandlung zu sehen. Das Auftreten einer leichten Oberflächenrauhigkeit ist vernachlässigbar, da dies schon bei den originalen Partikeln zu sehen war.

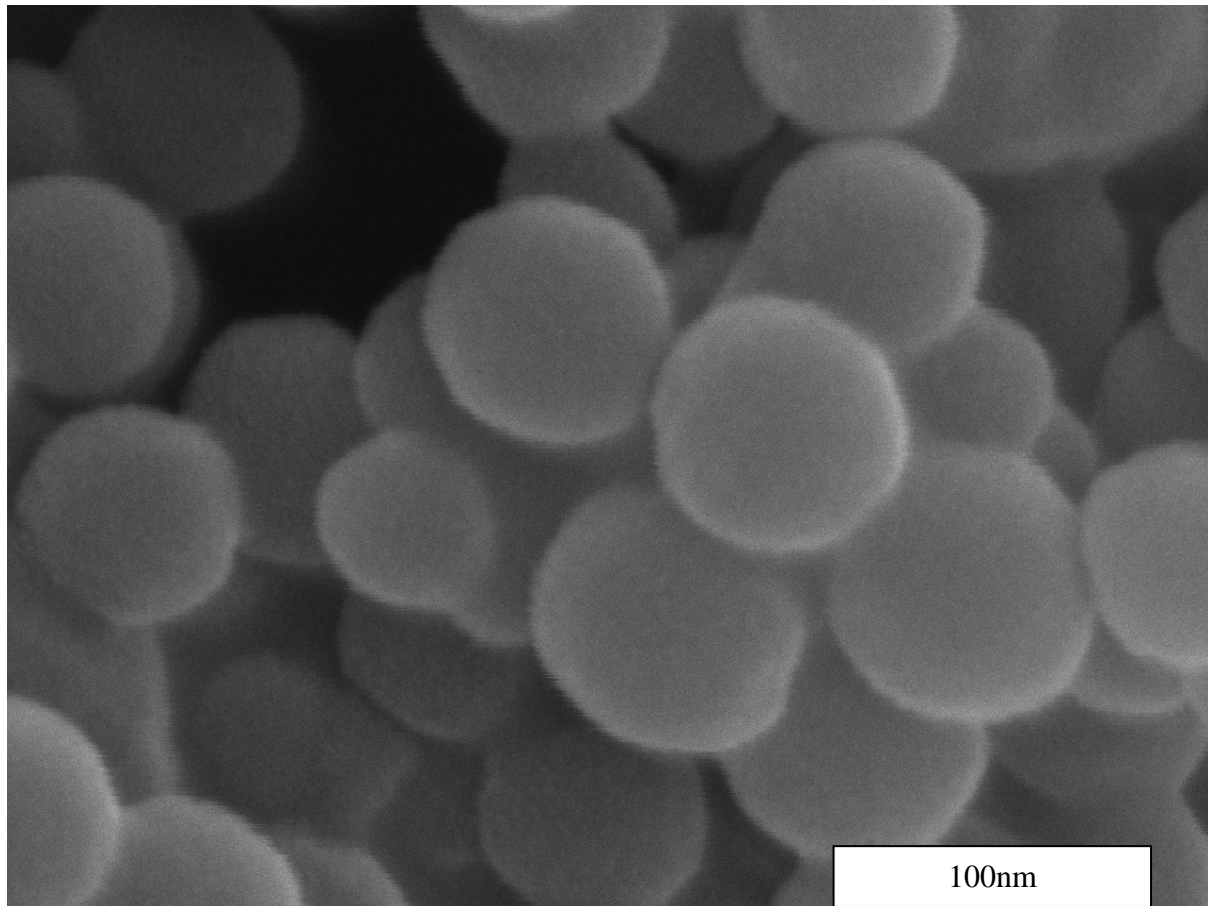


Abbildung 80: SEM-Aufnahme der PS-b-PCl1660-b-PS Partikel. Hergestellt über Miniemulsionspolymerisation aus PCl1660 Azo Initiator und Styrol. Anschließend für 22 Stunden in Kaliumhydroxid-Methanollösung (5gew%) auf 60°C erhitzt.

Im Gegensatz dazu wurde bei den PMMA-b-PCl-b-PMMA-Partikeln eine Hydrolyse des Polycaprolacton und des Polymethylmethacrylatanteils beobachtet. Dabei wird die Methoxygruppe des PMMA abgespalten und Polymethacrylsäure entsteht. Die Zusammensetzung des Abbauproduktes wurde mittels ^1H -NMR Spektroskopie untersucht.

Als typische Signale werden für PCl $\delta = 4,05\text{ppm}$ ($\text{O}-\text{CH}_2-$, 2H) und für PMMA $\delta = 3,59\text{ppm}$ ($\text{O}-\text{CH}_3$, 3H) und $\delta = 1,00\text{ppm}$; $\delta = 0,84\text{ppm}$ ($\text{C}-\text{CH}_3$) ausgewählt. Das Signalverhältnis zwischen der Methylgruppe und der Methoxygruppe liefert dabei den Anteil an Polymethacrylsäure.

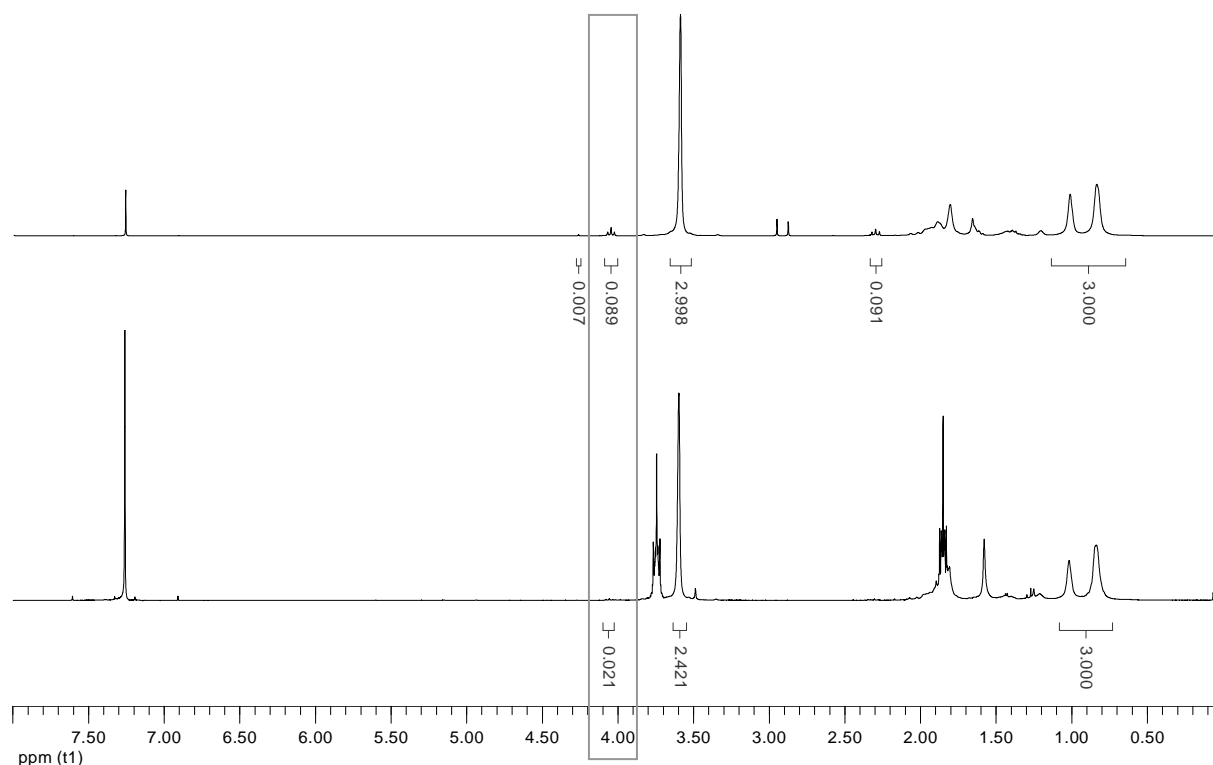


Abbildung 81: ^1H -NMR Spektren der PMMA-b-PCl-b-PMMA-Partikel vor der Hydrolyse (oben) und danach (unten).

Im ^1H -NMR Spektrum der Partikel nach der Hydrolyse kann nur ein sehr kleines Signal für Polycaprolacton bei $\delta = 4,02\text{ppm}$ ausgemacht werden. Der aus dem Verhältnis der Signale bei $\delta = 4,02\text{ppm}$ (PCl) und $\delta = 3,58\text{ppm}$ (PMMA) errechnete Anteil beträgt nur noch 1,0%.

Der Vergleich der Signale bei $\delta = 3,58\text{ppm}$ ($\text{O}-\text{CH}_3$) und $\delta = 1,00\text{ppm}/\delta = 0,83\text{ppm}$ ($\text{C}-\text{CH}_3$) für das originale Polymer zeigt das für PMMA erwartete Verhältnis von 3:3. In dem Spektrum der Partikel nach der Hydrolyse ist das Signal der Methoxygruppe im Verhältnis kleiner und es kann aus den Integralflächen ein Polymethacrylsäureanteil von 19,3% errechnet werden.

Um den Abbau genauer zu untersuchen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen nach der Hydrolyse angefertigt. Diese sind in nachfolgender Abbildung dargestellt.

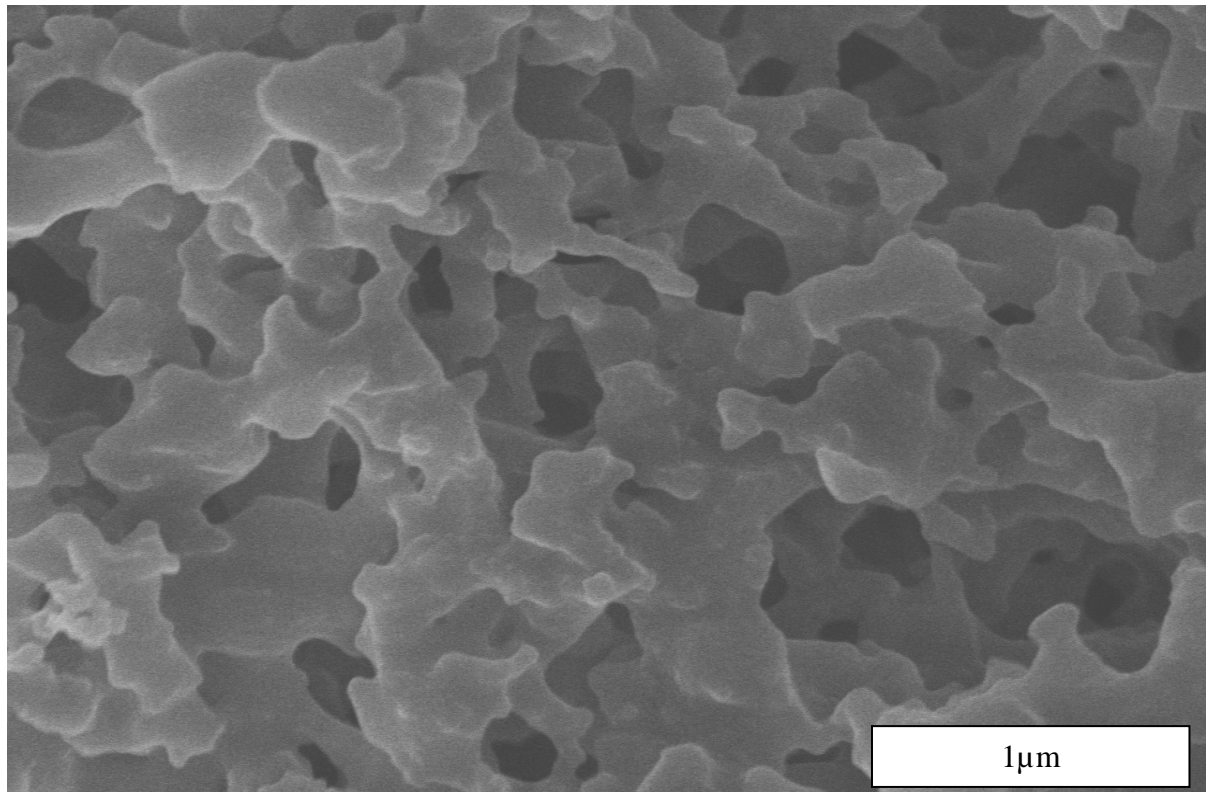


Abbildung 82: Elektronenmikroskop-Aufnahme der PMMA-b-PCI3800-b-PMMA Partikel nach Hydrolyse. Hergestellt über Miniemulsions-polymerisation aus PCI3800 Azo Initiator und Methylmethacrylat. Anschließend für 22 Stunden in Kaliumhydroxid-Methanollösung (5gew%) auf 60°C erhitzt.

Es ist zu erkennen, dass die sphärische Form der Partikel nicht mehr vorhanden ist. Das neu entstandene poröse Netzwerk bildet sich jedoch aus den Partikeln, indem diese miteinander Verschmelzen. Die Stärke der Wände in der Netzwerkstruktur liegt in der Größenordnung der originalen Partikel ($d = 86\text{nm}$; $\sigma = 35,3\text{nm}$). Daraus kann geschlossen werden, dass der Abbau hauptsächlich an der Partikeloberfläche erfolgt. Das Basismaterial PMMA ist nicht in Methanol löslich und quillt auch nicht. Nach einiger Zeit wird das PMMA jedoch in die Polymethacrylsäure umgewandelt. Diese ist in Methanol löslich und quillt folglich stark auf. Dabei versintern die Partikel und bilden nach der Trocknung das gezeigte Netzwerk. Da es nicht zu einer vollständigen Hydrolyse kommt, bleibt der Kern der Partikel stabil und das Netzwerk kann nicht komplett aufgelöst werden.

Im Unterschied zu den PMMA-basierten Partikeln sind die Polystyrolpartikel unter basischen Bedingungen stabil. Der Vergleich der NMR-Spektren für die Polystyrolpartikel nach der Hydrolyse zeigt jedoch auch den erwarteten Abbau des Polycaprolacton.

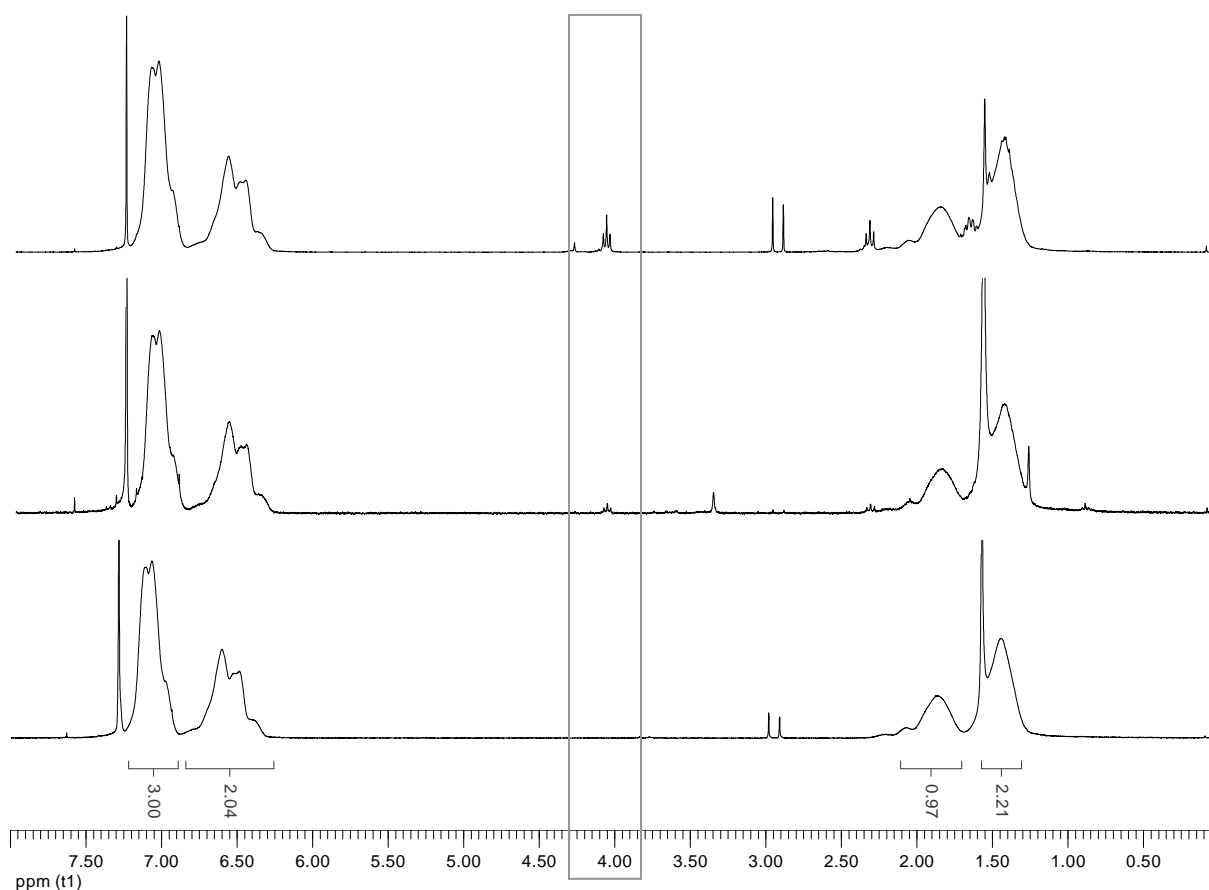


Abbildung 83: ^1H -NMR Spektren der PS-b-PCl-b-PS-partikel vor der Hydrolyse (oben), Hydrolyse mit Kaliumhydroxyd in Methanol (mitte) und Hydrolyse mit Kaliumhydroxyd in Methanol und Tetrahydrofuran (unten).

In der Abbildung 83 ist oben das NMR-Spektrum der originalen Blockcopolymer aus der Miniemulsionspolymerisation sehen. In der Mitte ist das Spektrum der Copolymere nach Hydrolyse in einer Kaliumhydroxydlösung in Methanol dargestellt. Es ist deutlich die Verkleinerung des typischen Signals für Polycaprolacton bei $\delta = 4,05\text{ppm}$ zu erkennen. In dem unteren Spektrum ist nur noch das reine Polystyrol zu sehen. Hier wurde bei der Hydrolyse zusätzlich Tetrahydrofuran zugegeben. Dadurch werden die Partikel aufgelöst und das Polycaprolacton im Inneren ist ebenfalls für die alkalische Hydrolyse zugänglich.

Der Einfluss der Hydrolyse auf das Molekulargewicht wurde mit der Gelpermeationschromatografie untersucht. Obwohl in den NMR-Spektren der komplette Abbau des Polycaprolactonanteils bestätigt wurde, zeigen die GPC-Elugramme keine Veränderung.

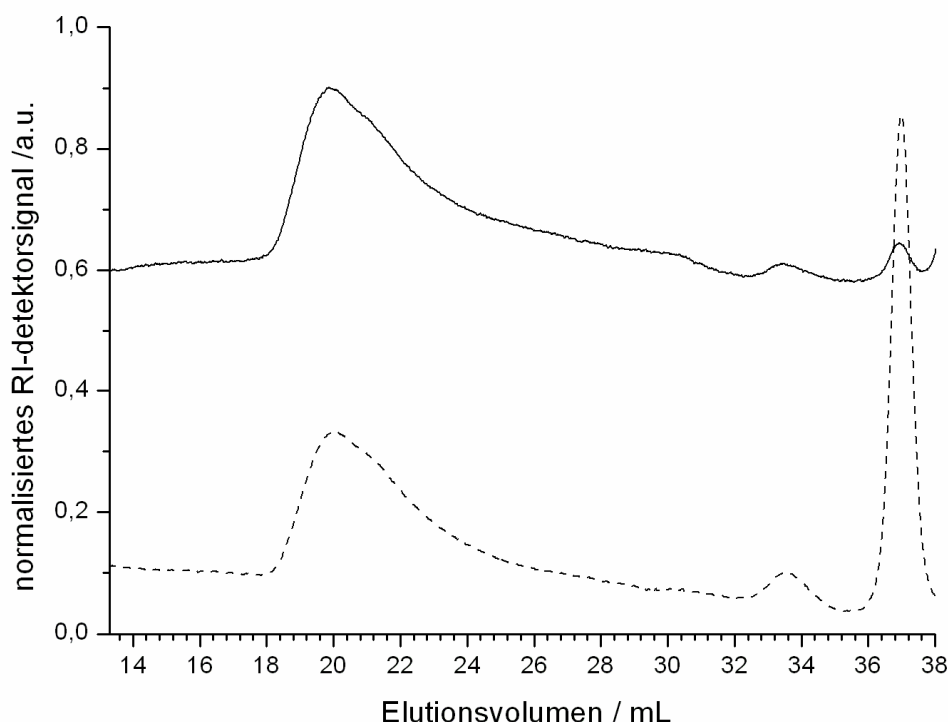


Abbildung 84: Überlagerung der GPC-Elugramme der Polystyrolbasierten Partikel vor (oben) und nach (unten) vollständiger Hydrolyse des Polycaprolactonanteils.

Dieses Verhalten kann jedoch recht einfach erklärt werden. Da die Blockcopolymere ein Molekulargewicht von ca. $M_n = 2.000.000$ Da haben, ist der Unterschied nach Abbau der im Vergleich sehr kurzen Polycaprolactonsegmente zu vernachlässigen. Somit eluieren die Polystyrolmoleküle ebenfalls im Ausschlussvolumen des verwendeten GPC-Systems.

5.5.5 Funktionalisierbare Partikel über Miniemulsionspolymerisation

Die vorgestellte Prozedur der Miniemulsionspolymerisation bietet die Möglichkeit der Synthese von Polystyrol- und PMMA-Partikeln mit sehr geringem Durchmesser. Ausgehend davon wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die Partikel nachträglich zu funktionalisieren. Eine heutzutage sehr erfolgreiche Methode dafür bietet die „Click-Chemie“.^[79] Hierbei kann unter milden Bedingungen ein endständiges Alkin mit einem Azid verknüpft werden. Die Anknüpfung an eine Polymerkette wurde in den Arbeiten von C. Badarau beschrieben.^[80] In einem ersten Schritt wird in einer Copolymerisation von MMA und Propargylacrylat (PA) der Polymerprecursor hergestellt. In dem erhaltenen Copolymer befinden sich folglich Alkinseitenketten, die für eine „Click“-Reaktion genutzt werden können. Analog zur Herstellung der PMMA-Partikel über die Miniemulsionspolymerisation wurde untersucht, ob auf diesem Weg auch (PMMA-co-PPA)-Partikel herstellen lassen.

Tabelle 18: Miniemulsionspolymerisation von Methylmethacrylat und Propargylacrylat mit Polymer-Azo-Initiatoren. 0.42g Polymer-Azo-Initiator wurde im Monomer gelöst, danach Zugabe von 12mL entgastem Wasser (0.02mol/L CTAB enthalten). Dispergieren mit Ultraschall für eine Minute bei 30W, Reaktion zwei Stunden bei 80°C. In allen Durchgängen beträgt der theoretische Feststoffanteil 22%.

Nr.	Initiator	M ₁	m _{monomer} /g	M ₂	m _{monomer} /g	Feststoff- anteil /%	d /nm (σ /nm)
7.	PC11660MAI	MMA	2	PA	1	12.0	235 (169.6)
8.	PC13800MAI	MMA	2.5	PA	0.5	11.5	200 (108.8)
9.	PC13800MAI	MMA	2.5	PA	0.5	n.d.	242 (154.5)

In allen durchgeführten Reaktionen wurden Dispersionen erhalten. Die Bestimmung des Feststoffgehaltes über die Thermogravimetrie lieferte geringere Werte als theoretisch erwartet wurde. Hier bietet die Reaktionsführung einige Möglichkeiten zur Optimierung, da eventuell für einen Vollständigen Umsatz höhere Reaktionszeiten nötig sind.

Die in den Dispersionen erhaltenen Partikel wurden anschließend im Elektronenmikroskop auf ihre Größe und Oberflächenstruktur untersucht.

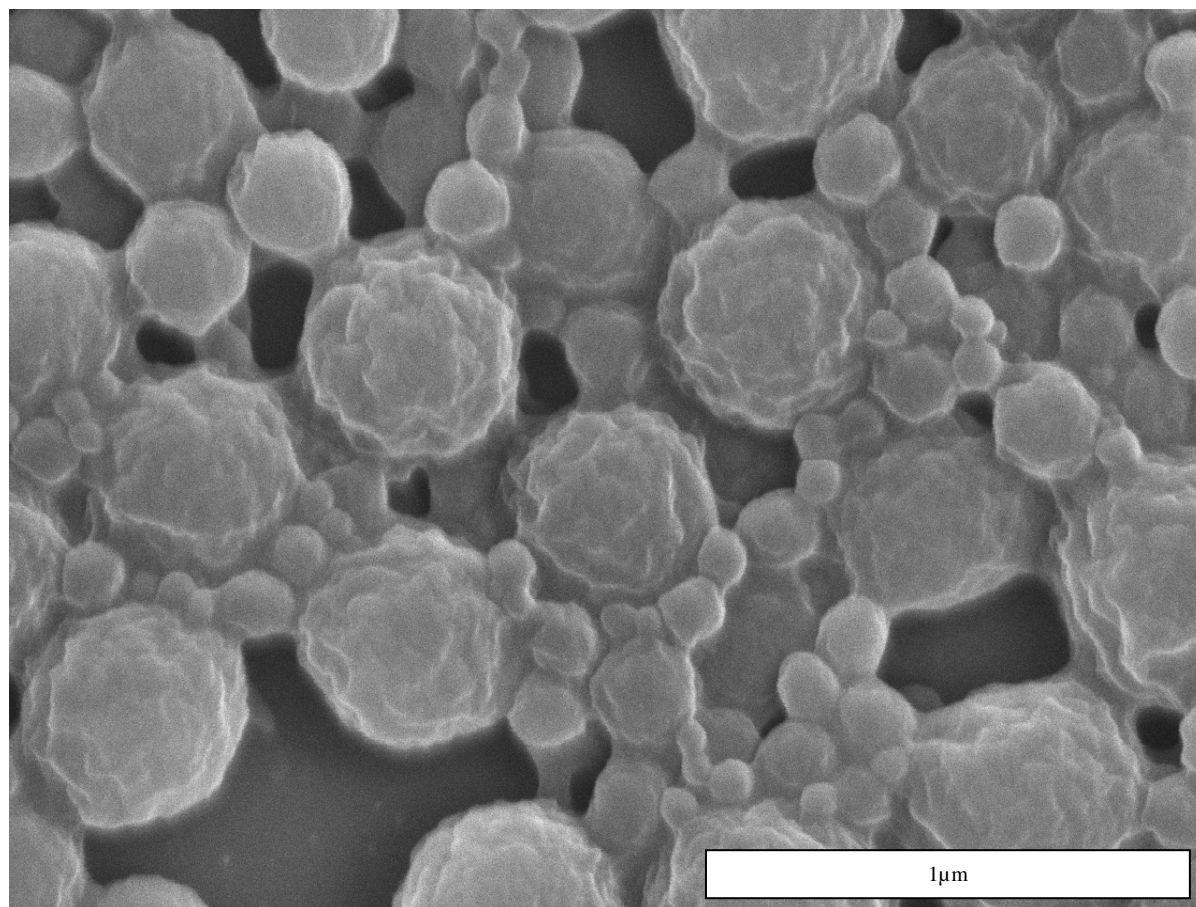
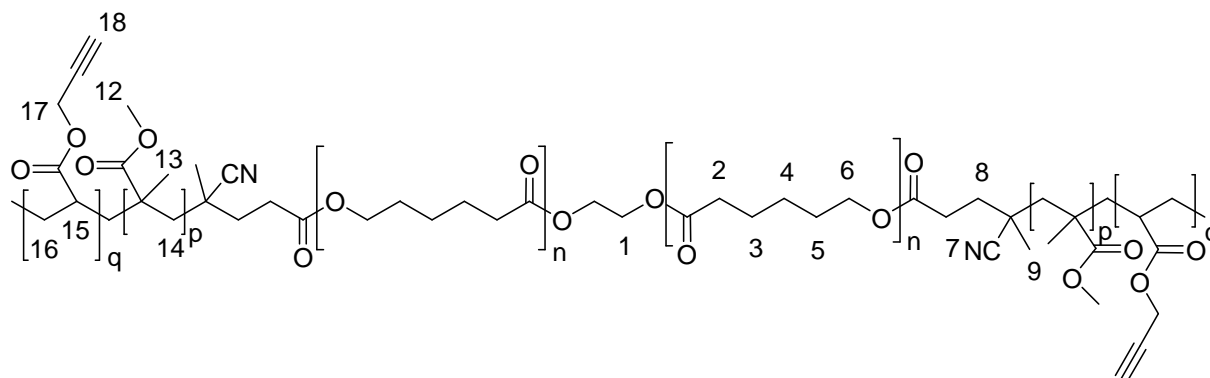


Abbildung 85: elektronenmikroskopische Aufnahme der Partikel aus PMMA-co-PPA, initiiert mit Polymer-Azo-Initiator. Hergestellt aus dem PC13800-Azo-Initiator und MMA/PA im Verhältnis von 5:1. Mittlerer Durchmesser $d = 242$ nm ($\sigma = 154,5$ nm).

Die Zusammensetzung der Partikel wurde aus der Protonen-NMR-Spektroskopie bestimmt. Dazu wurden die Partikel ausgefällt, getrocknet und das Polymer in deuteriertem Chloroform aufgelöst und gemessen. Die Berechnung erfolgte anhand der Integrale für PCI ($\delta = 4.05\text{ppm}$, CH_2O , 2H, C2H), PMMA ($\delta = 3.46\text{ppm}$, CH_3O , 3H, C12H) und PPA ($\delta = 4.60\text{ppm}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H, C18H). Es können alle erwarteten Signale der Copolymere in der Abbildung 86 zugeordnet werden



Schema 29: Struktur der PMMA-co-PPA-Copolymere aus der Miniemulsionspolymerisation , initiiert durch Polymer-Azo-Initiator.

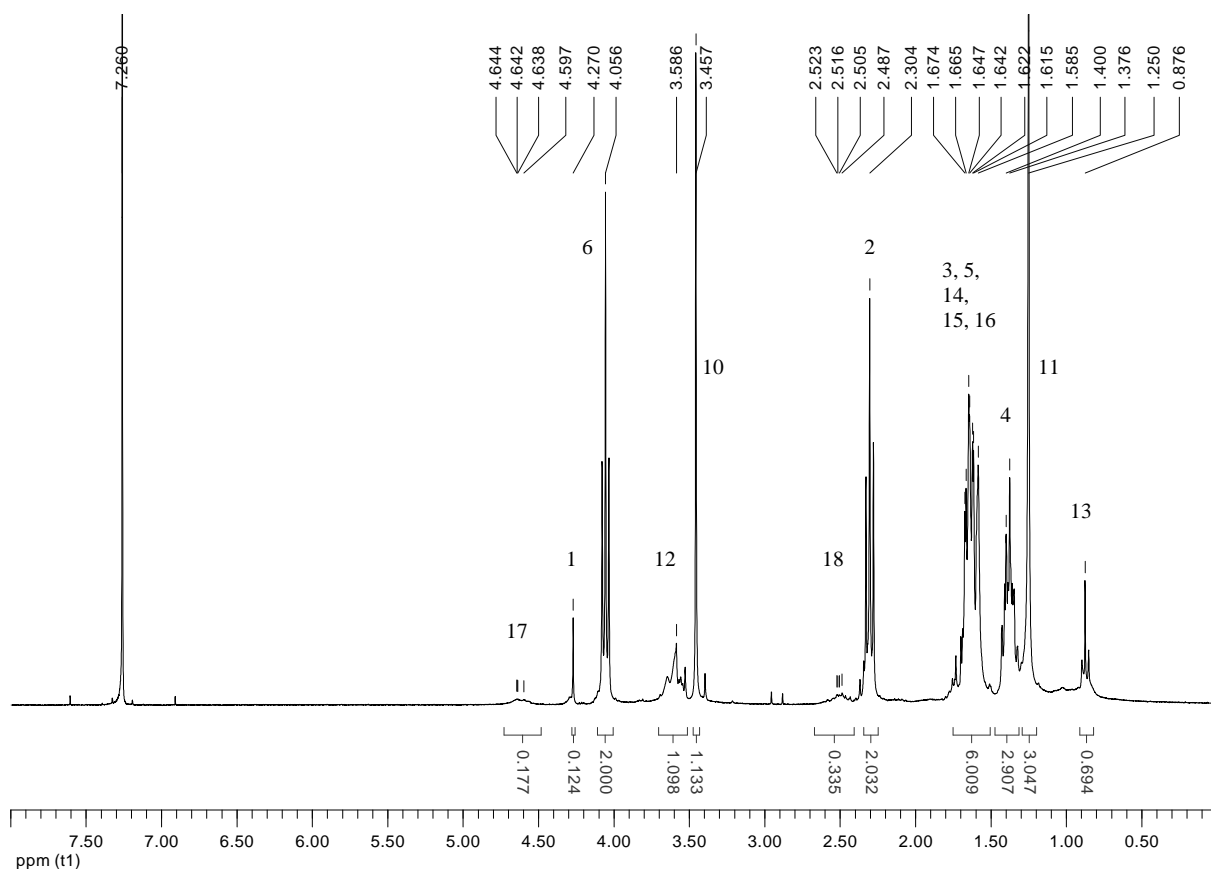


Abbildung 86: ^1H -NMR Spektrum des PMMA-b-PCI3800-b-PMMA Triblockcopolymer. Emulsion ausgefällt mit Methanol, Polymer in Chloroform gelöst und erneut in Methanol ausgefällt. Gemessen in CDCl_3 , Lösungsmittelsignal als interner Standard bei $\delta = 7,26\text{ppm}$ verwendet. Signale bei $\delta = 3.46\text{ppm}$ (10) und $\delta = 1.25\text{ppm}$ (11) stammen vom Tensid Cetyl-trimethyl-ammonium-bromid.

Tabelle 19: Zusammensetzung der Copolymere aus der Miniemulsionspolymerisation von Methylmethacrylat und Propargylacrylat mit Polymer-Azo-Initiatoren. Ausgewertet wurden die Integrale der Signale im Protonen-NMR-Spektren für PCI ($\delta = 4.05\text{ppm}$, CH_2O , 2H, C2H), PMMA ($\delta = 3.46\text{ppm}$, CH_3O , 3H, C12H) und PPA ($\delta = 4.60\text{ppm}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H, C18H).

Nr.	M ₁	m _{monomer} /g	M ₂	m _{monomer} /g	Anteil PCI/ %	Anteil MMA/ %	Anteil PPA/ %
7.	MMA	2	PA	1	64%	24%	12%
8.	MMA	2.5	PA	0.5	75%	20%	5%
9.	MMA	2.5	PA	0.5	n.b.	n.b.	n.b.

Wie zu sehen ist der ermittelte Anteil an Polycaprolacton höher, als es die Eduktzusammensetzung erwarten lässt. Eine mögliche Ursache liegt in einer zu kurzen Reaktionszeit, bei der nicht das gesamte Monomer umgesetzt wurde.

Der Einbau des Propargylacrylat in das Copolymer konnte auch über Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden. In der Abbildung 87 wird ein PMMA-b-PCI-b-PMMA Triblockcopolymer (10 % PCI) mit den hergestellten Partikeln verglichen. Als typisches Signale der Alkin-Streckschwingung kann die Bande bei $\delta = 3260\text{ cm}^{-1}$ identifiziert werden.

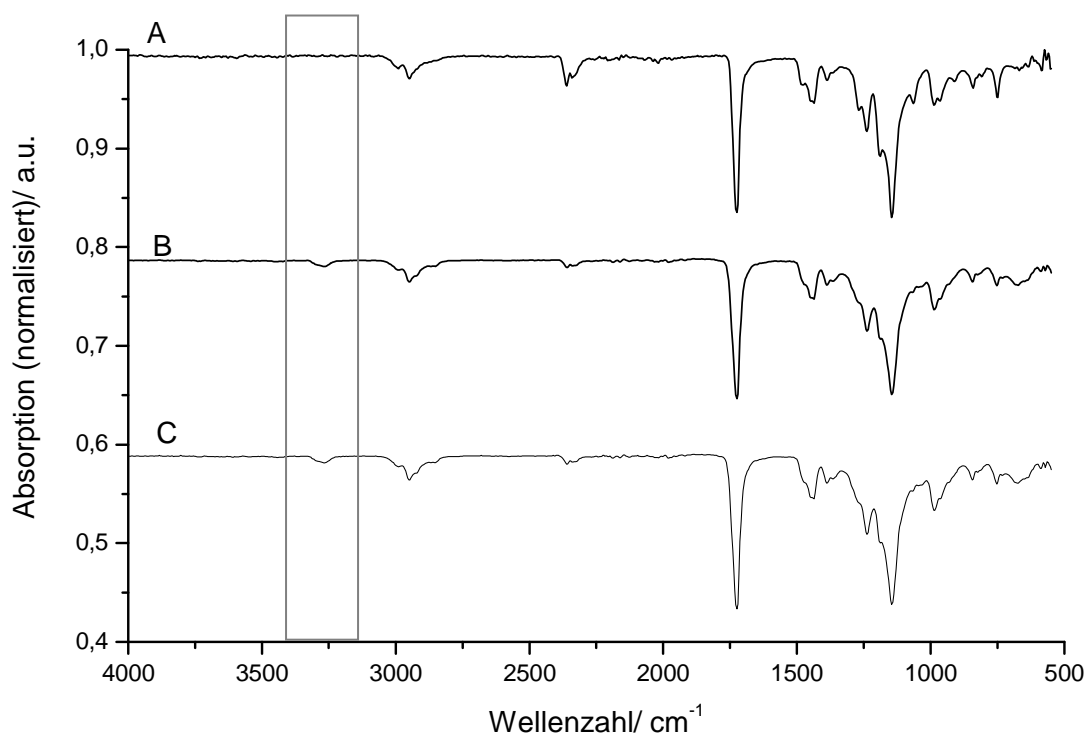


Abbildung 87: Überlagerung der Infrarot-Spektren der PMMA-b-PCI-PMMA Blockpolymere und den hergestellten Propargylacrylathaltigen Partikel. A: Probe NG080310-1, 10%PCI, 90 %PMMA; B: 75 %PCI, 20% PMMA, 5 %PPA; C: 64 % PCI, 24 %PMMA, 12% PPA.

Aus dem Vergleich der Alkin-Schwingung mit der Bande der Carbonylschwingung ($\text{C}=\text{O}$) bei $\delta = 1727\text{ cm}^{-1}$ kann eine relative Zunahme des Propargylacrylates festgestellt werden. Bei der

ersten Probe (NG080610-2, Kurve B in Abbildung 87) wurden 15,4 % Propargylacrylat zur Synthese eingesetzt und das Integralverhältnis (Alkin zu Carbonyl) beträgt 1 zu 19. Bei der zweiten Probe (NG080610-1, Kurve C in Abbildung 87) wurden 30,6% Propargylacrylat verwendet und das Integralverhältnis beträgt 1 zu 14.

Damit konnte sowohl über die NMR-Spektroskopie als auch über die Infrarotspektroskopie der erwartete Einbau des Propargylacrylat nachgewiesen werden. Ausgehend von der vorgestellten Miniemulsionspolymerisation bieten sich nun vielfältige Einsatzmöglichkeiten der „Click“-Chemie zur Herstellung funktionalisierter Nanopartikel.

6 Zusammenfassung

Aufgabe dieser Arbeit war der Einsatz von abbaubaren Polymer-Azo-Initiatoren in der Synthese von Copolymeren und in der Mini-Emulsionspolymerisation.

In einem ersten Teil der Arbeit wurde die Synthese der Polymer-Azo-Initiatoren aus Polycaprolacton-Diolen und Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid) beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Umsetzung in einer Polykondensationsreaktion unter geeigneten Bedingungen vollständig verläuft. Die erhaltenen Initiatoren wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, Thermogravimetrie und dynamischen Differentialkalorimetrie untersucht und zeigten die erwartete Zusammensetzung.

Anschließend wurden die Polymer-Azo-Initiatoren für die frei-radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt. Die Zusammensetzung der Copolymere aus diesen Reaktionen wurde über die Protonen-NMR-Spektroskopie bestimmt. Eine genauere Untersuchung bestätigte die erwartete Struktur eines Triblockcopolymers der Form PMMA-b-PCI-b-PMMA. Für diese Triblockcopolymere wurde der Einfluss der Zusammensetzung als auch die Auswirkung verschiedener Polymer-Segmentlängen auf die thermodynamischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Da in diesem System nur der mittlere Polycaprolacton-Block hydrolytisch abgebaut werden kann wurde die Synthese entsprechend dem Konzept um ein weiteres Monomer erweitert. Durch Verwendung eines Monomergemisches aus MMA und 2-Methylen-1,3-Dioxepan (MDO) in der radikalischen Polymerisation konnten schließlich die gewünschten Gradientcopolymere der Form P(MMA-stat-MDO)-b-PCI-b-P(MMA-stat-MDO) erhalten werden. Aufgrund der Unterbrechung der PMMA-Segmente durch die eingefügten Estergruppen konnte in der Hydrolyse der Gradientcopolymere ein vollständiger Abbau beobachtet werden. Die mechanischen Eigenschaften sind in diesem Copolymersystem in einem weiten Bereich einstellbar. Sowohl der Anteil der drei Copolymere als auch deren jeweilig Mikrostruktur stellen wichtige Faktoren dar.

Die hergestellten Polymer-Azo-Initiatoren wurden außerdem erfolgreich in der Mini-Emulsionspolymerisation eingesetzt. In diesem System war die Zugabe eines weiteren Hydrophobs nicht notwendig. Es wurden gleichmäßige, kugelförmige Partikel aus Polystyrol-b-Polycaprolacton und Polymethylmetacrylat-b-Polycaprolacton erhalten. Die Auswertung

der elektronenmikroskopischen Aufnahmen lieferte einen mittleren Durchmesser von 80-90 nm. Die Analyse durch Thermogravimetrie, Differentialkalorimetrie und Protonen-NMR Spektroskopie bestätigte die erwartete Zusammensetzung. Dieser Weg bietet einen flexiblen Zugang zu Blockcopolymer-Latices mit hohem Feststoffgehalt von ca. 20%.

Durch Copolymerisation von Methylmethacrylat und Propargylacrylat in der Miniemulsionspolymerisation konnten darüber hinaus funktionalisierte Polymerpartikel in Dispersion erhalten werden.

7 Conclusion

The aim of this thesis was the use of degradable Polymer-Azo-Initiators in the synthesis of copolymers and in mini emulsion polymerisation.

In the first part of describes the synthesis of the polymeric azo initiators by polycondensation of polycaprolactone diols and azobiscyanopentanoic acid chloride. It was shown, that under the chosen conditions the reaction proceeds completely. The obtained initiators were characterised by proton nmr spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. They showed the expected composition.

In the next step the initiators were used for the free radical polymerisation of methylmethacrylat (MMA). The composition of the copolymers from theses reactions was also analysed by proton nmr spectroscopy. Further characterisation techniques approved the expected structure as a triblockcopolymer in the manner of PMMA-b-PCI-b-PMMA. For these triblockcopolymers the influence of composition as well as the segmental length of each block to thermodynamic and physical properties was studied.

Here only the middle segment of polycaprolacton can be degraded by hydrolysis. So the synthesis was altered according to the concept to the use of a further monomer. Copolymerisation of 2-methylene-1,3-dioxepan (MDO) with MMA in the radical polymerisation yielded in the desires gradient copolymer with the structure P(MMA-stat-MDO)-b-PCI-b- P(MMA-stat-MDO). In this material the PMMA chain is interrupted by ester linkers and a complete degradation by hydrolysis was observed. The mechanical properties in this copolymer system can be adjusted in a wide range. It depends on the content of each copolymer as well as the respective microstructure.

In this work also the successful use of multitasking polycaprolactone based hydrophobin as degradable hydrophobe and initiator for miniemulsion polymerization was shown. Using this system, no further addition of a hydrophobe is necessary to get small, uniform spheres of both polystyrene and polymethylmethacrylate with high solid contents in dispersion. The system showed significant dependence upon the amount of hydrophobin present in the recipe for miniemulsion for the formation of stable dispersions. This work opens a simple method of making functional aqueous dispersions by miniemulsion. The different functionalities by this method can be controlled by choosing the appropriate prepolymers for hydrophobin synthesis.

8 Ausblick

Nachdem die Synthese von PMMA-b-PCI-PMMA Triblockcopolymeren aus Polycaprolacton-Azo-Initiatoren systematisch untersucht wurde, besteht jetzt die Möglichkeit für definierte Anwendung das gewünschte Material hergestellt werden. Für die eingangs beschriebene Verwendung als Verpackungsmaterial steht somit eine Folie mit sehr hohem Anteil an Polycaprolacton zur Verfügung. Dieses Material und seine Abbauprodukte müssen natürlich vor der Verwendung auf vollständige Biokompatibilität überprüft werden.

Ein weiteres anspruchsvolles Anwendungsgebiet ist die Medizin. Hier ist die Verwendung als Trägermaterial für Gewebezüchtung („tissue engineering“) hervorzuheben. Durch Einstellen des Anteils an PMMA und PCI ist die mechanische Stabilität als auch die Abbaugeschwindigkeit einstellbar. Hierfür noch besser geeignet sind die vorgestellten Gradientencopolymere, da diese vollständig abbaubar sind. Außerdem sind sowohl die Triblockcopolymere als auch die Gradientencopolymere geeignet über das etablierte Verfahren des Lösungsmittelaustauschs („solvent displacement“), um kleine Polymerpartikel in Dispersion zu erhalten. Wird bei diesem Verfahren in die Polymerlösung ein Wirkstoff zugegeben, dann wird dieser in den Polymerpartikeln eingeschlossen. Über die Faktoren mechanische Stabilität und Copolymerzusammensetzung kann nun die Freisetzung dieses Wirkstoffes theoretisch vorausgesagt und eingestellt werden. Somit wären die vorgestellten Materialien für neue Wirkstofffreisetzungssysteme („drug delivery“) geeignet. Die Qualität dieser neuen Systeme im Vergleich zu den etablierten stellt eine aussichtsreiche Forschungsaufgabe dar.

Ähnliche Anwendungsfelder können auch für die vorgestellten Polymernanopartikel-dispersionen aus der Minemulsionspolymerisation untersucht werden. Auch sind zum Grundsätzlichen Verständnis der Wirkungsweise der Polymer-Azo-Initiatoren in der Funktion Initiator und Hydrophob weitere systematische Studien nötig. Die Ausdehnung dieses Konzeptes auf weitere Vinylmonomere und die Verwendung biokompatibler oder bioabbaubares Tenside stellen weitere Aufgaben für eine zukünftige Bearbeitung dieses Themas dar.

9 Experimenteller Teil

9.1 *Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien*

2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)	BASF, durch Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt
2,2'-Azobis(2-cyanopentansäure)	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Aceton	BASF, über K_2CO_3 getrocknet, destillativ gereinigt
Aluminiumoxid	Fluka, Stationäre Phase für Flashchromatographie
Anisol	Sigma Aldrich, über CaH_2 getrocknet, destillativ gereinigt
ϵ -Caprolacton	Aldrich, über CaH_2 getrocknet, destillativ gereinigt
Calciumchlorid	Chemikalienausgabe, eingesetzt wie erhalten
Calciumhydrid	ABCR, eingesetzt wie erhalten
Chloroform	BASF, über $CaCl_2$ bzw. P_4O_{10} getrocknet, destillativ gereinigt
Chloroform- d_1	Roth, eingesetzt wie erhalten
L,L-Dilactid	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Dichlormethan	BASF, über $CaCl_2$ getrocknet, destillativ gereinigt
Diethylether	Chemikalienausgabe, destillativ gereinigt
N,N-Dimethylformamid	BASF, über P_4O_{10} getrocknet, destillativ gereinigt
Dimethylsulfoxid- d_6	Roth, eingesetzt wie erhalten
Ethanol	BASF, destillativ gereinigt
Hexan	BASF, destillativ gereinigt
Kieselgel	Macherey-Nagel KG-60, Stationäre Phase für Flashchromatographie
Methanol	BASF, destillativ gereinigt
Methanol- d_4	Roth, eingesetzt wie erhalten
Methylmethacrylat	BASF, über CaH_2 getrocknet, destillativ gereinigt
Phosphorsäure (p.a.)	Fluka, eingesetzt wie erhalten
Pentan	BASF, destillativ gereinigt
Styrol	BASF, über CaH_2 getrocknet, destillativ gereinigt
Triethylamin	BASF, über CaH_2 getrocknet, destillativ gereinigt
Tetrahydrofuran	BASF, destillativ gereinigt
Zinn(II)octoat [Zinn-bis-(2-ethylhexanoat)]	Aldrich, vor Gebrauch am Hochvakuum entgast

9.2 Charakterisierungsmethoden

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen der Polymere wurden mit Hilfe des DSC 821^e Geräts der Firma Mettler Toledo bestimmt. Für die Temperatur- und Enthalpiekalibration wurden Indium-, Zink- und n-Oktanstandards verwendet. Die zur Messung eingesetzten Tiegel bestanden aus Aluminium (40 μ L). Die Probeneinwaagen lagen zwischen 10 mg und 30 mg. Es wurden zyklische Temperaturprogramme mit Aufheizraten von 10 – 30 K/min und Abkühlraten von 10 K/min unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Bestimmung der Glaspunkte T_g erfolgte mit Hilfe der Softwareroutine „Glasübergang“ (Software: STAR^e SW 9.20 der Firma Mettler Toledo). Es wurde jeweils der erhaltene Mittelwert der Glaspunktbestimmung in der zweiten Aufheizkurve angegeben. Die in der vorliegenden Arbeit abgebildeten Thermogramme wurden aus den Rohdaten mit Hilfe der Origin 7.0 Software der Firma OriginLab erstellt.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Eluent: Tetrahydrofuran

Die Polymere wurden in Tetrahydrofuran mit einer Konzentration von $c \approx 1$ g/L gelöst und manuell injiziert. Der Eluentfluss betrug 0.8mL/min, verwendet wurde eine Vorsäule PSS SDV 50·8 mm (5 μ m) und zwei Trennsäulen PSS SDV linear 600·8 mm (10 μ m). Zur Detektion wurde ein *Triple detector array TDA max 300* von Viscotek verwendet. Die Auswertung des Brechungsindexsignals erfolgte nach konventioneller Kalibration mit engverteilten Polystyrolstandards mit der Software OmniSEC 4.2 der Firma Viscotek. Toluol wurde als interner Flussratenstandard verwendet. Weiterhin wurde bei einigen Polymeren das Viskositätssignal mittels universeller Kalibration ausgewertet.

Eluent: *N,N*-Dimethylformamid, 5 g/L LiBr in *N,N*-Dimethylformamid

Die Molekulargewichte bzw. Molekulargewichtsverteilungen wurden nach Auflösen der jeweiligen Probe bzw. Überführung der Reaktionsmischung in DMF oder LiBr/DMF ($c \approx 1$ g/L, Toluol als interner Standard) relativ zu Polystyrol-Standards der Firma PSS bestimmt. Die Messungen erfolgten soweit nicht anders angegeben über Polyester-Trennsäulen (GRAM) der Firma PSS mit folgenden Spezifikationen: Vorsäule 50·8 mm (10 μ m), 1. Trennsäule 300·8 mm (100 Å) und zwei Trennsäulen 300·8 mm

(3000 Å). Der Fluss betrug 1 mL/min. Als Detektorsysteme standen ein Differentialrefraktometer sowie ein UV-Detektor der Firma Knauer zur Verfügung. Ausgewertet wurde das Signal des Brechungsindexdetektors mit Hilfe der WinGPC Unity (5403) Software der Firma PSS.

Härtemessung

Die Härte der aus Lösung hergestellten Polymerfilme wurde mit Hilfe eines MHT-10 Microhardnesstesters der Firma Anton Paar GmbH in Kombination mit einem optischen Mikroskop des Typs Leica DMRX der Firma Leica durchgeführt. Es wurde bei einer Andruckkraft von 100 p (≈ 1 N) mit einer Andruckgeschwindigkeit von 99 p/s und 10 s Haltezeit gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der geräteeigenen Software. Die Berechnung der Vickers Härte in HV erfolgte dabei nach

$$HV = 1,89096 \cdot 10^5 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

mit der Andruckkraft F und der Mittelwert d der Länge der Diagonalen des Abdrucks.

Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die Messung der Infrarotspektren wurde ein FTIR Spektrometer vom Typ Excalibur Series mit angeschlossenem IR-Mikroskop vom Typ UMA 600 der Firma Digilab verwendet. Durch den Einsatz einer Pike Miracle ATR-Einheit mit Diamantfenster war eine besondere Vorbereitung der Proben nicht notwendig. Mit Hilfe des Programms Origin 7.0 der Firma OriginLab wurden die erhaltenen Spektren ausgewertet.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Durchführung der ^1H - und ^{13}C -Standardmessungen erfolgte in der zentralen NMR-Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg in Automation. Es wurden Spektrometer der Firma Bruker vom Typ Avance 300 A/B und DRX 400, DRX 500 und Avance 600 verwendet. Es wurde mit voreingestellten Pulsprogrammen bei Raumtemperatur gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software MestReC 4.8.6.0 der Firma mestrec. Die Kalibrierung der Spektrenskalen erfolgte anhand des Lösungsmittelsignals: $\text{CDCl}_3\text{-d}_1$ (^1H -NMR: $\delta = 7.26\text{ppm}$, ^{13}C -NMR: $\delta = 77.0\text{ ppm}$) b.z.w. DMSO-d_6 (^1H -NMR: $\delta = 2.50\text{ ppm}$, ^{13}C -NMR: $\delta = 39.5\text{ ppm}$).

Mechanische Prüfung

Die Messung der mechanischen Eigenschaften erfolgte bei Raumtemperatur an einem elektromechanischen Prüfsystem des Typs 4411 der Firma Instron. Die in Knochenform ausgestanzten Filmproben (35 mm Messlänge, 2 mm Breite, variable Dicke) wurden mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min verstreckt. Die Auswertung erfolgte mit der geräteeigenen Software.

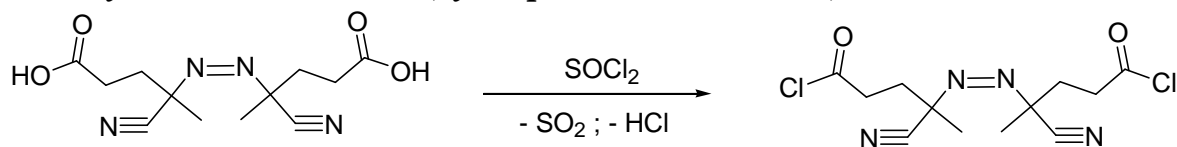
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Charakterisierung der aus der Miniemulsionspolymerisation erhaltenen Partikel wurden an einem Feldemissions-Raster-Elektronenmikroskop des Typs JSM-7500F (JEOL), ausgestattet mit einem ALTO-2500 LN₂-Kryo-Transfersystem (Gatan) und einem YAG-BSE Detektor (Autrata), bei einer Beschleunigungsspannung von 2-5 kV angefertigt. Die Beschichtung der Proben erfolgte mit Hilfe des integrierten Sputtersystems. Als Beschichtungsmaterial wurde eine Palladiumlegierung eingesetzt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Durchführung der thermogravimetrischen Analysen der hergestellten Polymere erfolgte mit Hilfe einer Thermowaage der Firma Mettler Toledo des Typs TGA/SDTA 851^e in offenen Korundtiegeln (70 µL). Die eingewogene Probenmenge betrug 8-12 mg. Es wurde im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 600 °C in Stickstoffatmosphäre (Fluss: 80 mL/min) gemessen. Die Heizrate betrug 10 °C/min. Die Messkurven wurden mit der STAR^e SW 9.20 Software der Firma Mettler Toledo ausgewertet. Die in dieser Arbeit abgebildeten Thermogramme wurden mit Hilfe des Programms Origin 7.0 der Firma OriginLab erstellt.

9.3 Synthese von Azo-bis-(cyanopentansäurechlorid)



Schema 30: Umsetzung der Azo-bis(cyanopentansäure) zum Azo-bis(cyanopentansäure-chlorid).

Unter Schutzgasbedingungen wurde die in Tabelle 20 angegebene Menge an Azo-bis-(cyanopentansäure) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Thionylchlorid überschichtet und gerührt. Während der Reaktionszeit von 18 Stunden wurde die Temperatur mittels Eisbad konstant gehalten. Bei Ansatz NG030409-1 wurde zu Beginn Diethylether als Cosolvenz zugegeben. In den Ansätzen NG010709-1 und NG010210-1 wurde nach der angegebenen Reaktionszeit Dimethylformamid zugegeben. Nach Entfernen des Thionylchlorid am Hochvakuum wurde das Rohprodukt in Chloroform aufgenommen, filtriert und in kaltem Pentan (-20 °C) ausgefällt. Es wurde ein schwach gelber Feststoff erhalten.

Tabelle 20: Reaktionsbedingungen bei der Synthese des Azo-bis(cyanopentansäure-chlorid).

	ACPA/ g	SOCl ₂ /mL	Cosolvenz	Umsatz /%
NG110110-1	20	120	-	53
NG030409-1	3	10	Et ₂ O 10mL	59
NG010709-1	10	60	DMF 0,1mL nach 5h	89
NG010210-1	15	90	DMF 0,1mL nach 16h	87

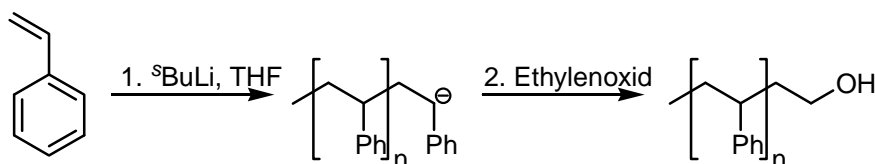
Charakterisierung:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 8,32 (s, 2 H, COOH), 2,34 (m, 8 H, C2H, C3H), 1,65 (s, 6 H, C1H),

DSC: $T_{\text{zers.}} = 134,5 \text{ °C}$, $dH_{\text{zers}} = 626,6 \text{ J/g}$

9.4 Synthese der Polystyrol Makro-Azo-Initiatoren

9.4.1 Synthese von PS-OH über anionische Polymerisation



Schema 31: Anionische Polymerisation von Styrol, Reaktionsabbruch mit Ethylenoxid.

In einem ausgeheizten 100 mL-Schlenkkolben wurden 50mL absolutes THF auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurden wenige Tropfen sBuLi zur vollständigen Trocknung des THFs zugegeben. Nach der Zugabe von 0.8mL (1.15 mmol) sBuLi wurden 4.5mL (43.6 mmol) zuvor abkondensiertes Styrol unter starkem Rühren schnell dem Reaktionsgemisch beigelegt. Es konnte eine instantane Rot-Orange-Färbung des Reaktionsgemischs beobachten werden. Nach etwa 5 min Rühren wurden Ethylenoxid eingeleitet, wobei eine Entfärbung des Reaktionsgemischs zu beobachten war. Die Reaktionsapparatur wurde daraufhin mehrmals mit Argon geflutet. Nach Zugabe von 2 Tropfen 2M HCl wurde das erhaltene Polymer aus Methanol ausgefällt. Es wurden 3.74 g (83 %) endgruppenfunktionalisiertes Polystyrol erhalten.

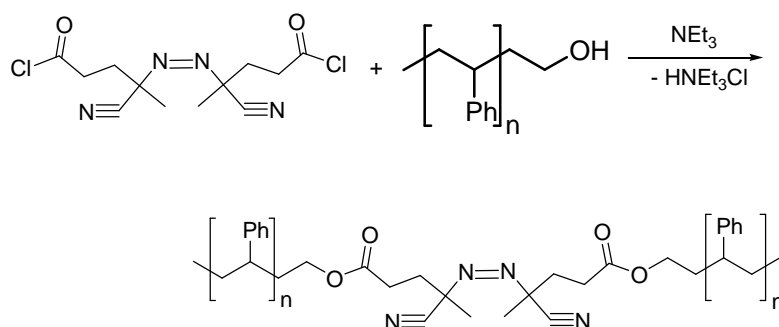
Probenbezeichnung: NG270409-1

Charakterisierung:

GPC: $M_n = 4600$ Da, $M_w = 5950$ Da, PDI = 1,3

DSC: $T_g = 104^\circ\text{C}$

9.4.2 Kondensation von PS-OH mit Azo-bis(Cyanopentansäurechlorid)



Schema 32: Kondensation von hydroxyteminiertem Polystyrol mit 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäurechlorid). ACPC: $m = 111$ mg, $n = 0,35$ mmol, 0,5 eq; PS-OH $m = 3.34$ g, $n = 0,7$ mmol, 1 eq; Triethylamin V = 0,112mL, $n = 0,8$ mmol, 1,15 eq; CHCl₃: V = 20mL.

3.34 g (0.7 mmol) endgruppenfunktionalisiertes Polystyrol (PS-OH) und 0.112mL Triethylamin wurden in 20mL absolutem CHCl₃ gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend erfolgte die Zugabe von 0.111 g der Verbindung (2). Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt und daraufhin aus 0 °C kaltem Methanol ausgefällt. Nach kurzer Alterung und mehrstündigem Trocknen im Vakuum wurden 3.12 g (70 %) des polymeren Azo-Initiators (4) erhalten.

Probenbezeichnung: NG280409-1

Charakterisierung:

GPC: $M_n = 9050 \text{ Da}$, $M_w = 11070 \text{ Da}$, $PDI = 1,22$

DSC: $T_g = 104^\circ\text{C}$; $T_{\text{zers}} = 82^\circ\text{C}$, $dH_{\text{zers}} = 8,16 \text{ J/g}$

9.5 Polycaprolacton Makro-Azo-Initiatoren

9.5.1 Synthese von HO-PCl-OH über Ringöffnende Polymerisation

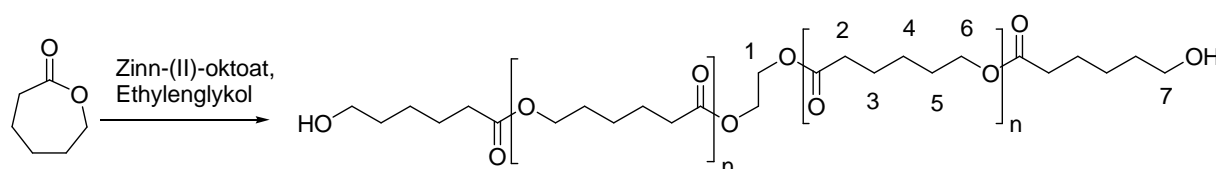


Abbildung 88: Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton zum Polycaprolacton-diol.

Die in Tabelle 21 angegebenen Mengen an ϵ -Caprolacton, Ethylenglykol und Zinn(II)oktoat wurden unter Schutzgas in einen dreifach ausgeheizten Schlenkkolben gefüllt. Nach der Polymerisation bei 110°C wurde die Polymerschmelze abgekühlt, in Chloroform gelöst und in kaltem Pentan bei ca. -20°C ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Pentan gewaschen und im Vakuumofen bei 40°C für 24 Stunden getrocknet.

Tabelle 21: Reaktionsbedingungen der Synthese der Polycaprolacton-diole. Ethylenglykol und Zinn(II)oktoat wurden in ϵ -Caprolacton gelöst und für 18 Stunden auf 110°C erhitzt. Das Rohprodukt wurde in Chloroform gelöst und in Pentan ausgefällt.

Probenname	m(e-Cl) /g	n(e-Cl) /mol	m(EG) /g	n(EG) /mol	Sn(Oct) ₂ /mL	Ausbeute/ g	Ausbeute/ %
NG280509-1	10,3	0,0902	0,129	0,002	0,015	10,4	100%
NG020609-1	10,3	0,0902	0,682	0,011	0,079	9,89	90%
NG090609-1	50,5	0,4422	0,210	0,003	0,024	50,8	100%
NG210909-1	10,3	0,09024	0,682	0,011	0,079	10,6	97%
NG240909-1	20,6	0,18048	0,660	0,011	0,076	21,26	100%
NG280909-1	41,2	0,3610	0,649	0,010	0,075	42	100%
NG200110-1	30,9	0,27072	2,045	0,033	0,237	28,37	86%
NG200110-2	61,8	0,54144	1,979	0,032	0,229	62,19	98%
NG200110-3	123,6	1,0829	1,948	0,031	0,225	125,91	100%
NG050210-1	121,4	1,0639	0,758	0,012	0,088	120,7	99%

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 4,24 (s, 4 H, C1H), 4,03 (t, $^3J(\text{C3H}) = 6,6 \text{ Hz}$, 2 H, C2H), 3,61 (t, $^3J(\text{C3H}) = 6,6 \text{ Hz}$, 2 H, C7H), 2,28 (t, $^3J(\text{C5H}) = 7,35 \text{ Hz}$, 2 H, C6H), 1,63 (m, 4 H, C3H, C5H), 1,36 (m, 2 H, C4H).

Tabelle 22: Auswertung der Protonen-NMR Spektroskopie der Polycaprolactondiole. Aus dem Vergleich der Integralfächen bei $\delta = 4,24 \text{ ppm}$ (Ethylenglykol) und $\delta = 4,03 \text{ ppm}$ (ϵ -Caprolacton) wurde der Polymerisationsgrad $P_{\text{n NMR}}$ und daraus das mittlere Molekulargewicht M_{NMR} berechnet.

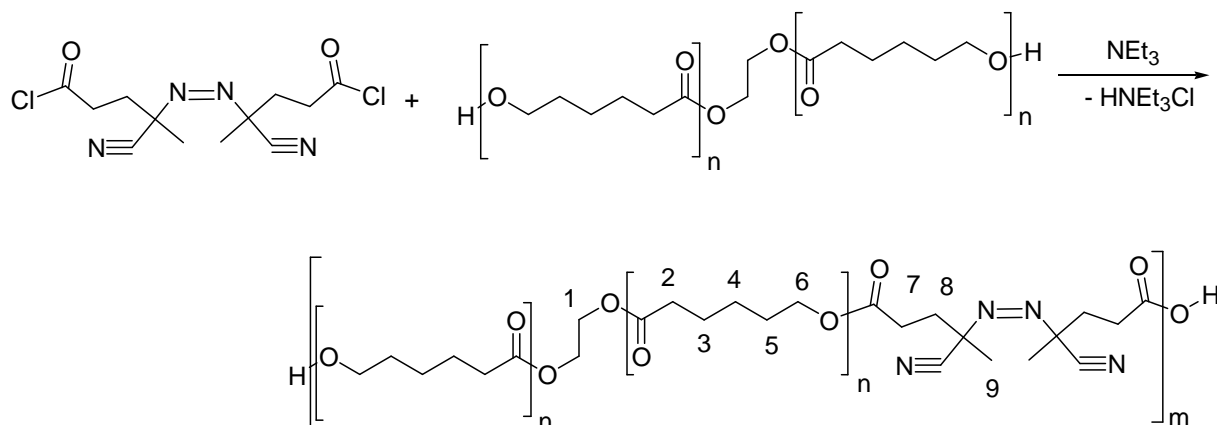
Probenname	Integralfäche $\delta = 4,24 \text{ ppm}$	Integralfäche $\delta = 4,05 \text{ ppm}$	berechneter Polymerisationsgrad $P_{\text{n NMR}}$	berechnetes Molekulargewicht M_{NMR}
NG280509-1	0,09	2	44,4	5135,0
NG020609-1	0,44	2	9,1	1099,7
NG090609-1	0,05	2	80,0	9193,3
NG210909-1	0,22	2	18,2	2137,3
NG240909-1	0,17	2	23,5	2747,7
NG280909-1	0,1	2	40,0	4627,7
NG200110-1	0,223	2	17,9	2109,4
NG200110-2	0,12	2	33,3	3866,7
NG200110-3	0,07	2	57,1	6584,4
NG050210-1	0,036	2	111,1	12744,3

GPC: die mittleren Molekulargewichte aus der Gelpermeationschromatografie werden in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 23: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Polycaprolactondiole.

Probenname	Mn/ Da	Mw/ Da	PDI
NG280509-1	7650	9750	1,3
NG020609-1	1100	1780	1,6
NG090609-1	16400	17600	1,1
NG210909-1	2400	3800	1,6
NG240909-1	3700	5900	1,6
NG280909-1	7700	12200	1,6
NG200110-1	1660	3200	1,9
NG200110-2	3800	6220	1,6
NG200110-3	7560	11860	1,6
NG050210-1	21400	28400	1,3

9.5.2 Umsetzung der Polycaprolacton-diole zum PCl-AZO- Initiator



Schema 33: Polykondensation der Polycaprolacton-diole mit Azo-bis-(cyanopentansäure-chlorid).

4,54g Polycaprolacton-diol (0,0049 mol, 1eq) wurden unter Schutzgas in 20mL wasserfreiem Chloroform gelöst. Anschließend wurden 1,58 mL Triethylamin (0,0113mol, 1,15eq) zugegeben. Nach Abkühlen der Polymerlösung auf 0°C wurden 1,56 g Azo-bis(cyanopentansäurechlorid) (0,0049 mol, 1eq), gelöst in 10 mL wasserfreiem Chloroform langsam zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde unter Lichtausschluss bei 0 °C 24 Stunden gerührt. Nach der Reaktion wurde die Lösung mit 30 mL wasserfreien Chloroform verdünnt und das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert. Das Rohprodukt wurde in Pentan bei -20°C ausgefällt, erneut in Chloroform aufgenommen und in Pentan ausgefällt. Alle weiteren Ansätze wurden analog durchgeführt, die Reaktionsbedingung sind in der Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Synthese der Polycaprolacton-Azo-Initiatoren. PCl-Diol und Triethylamin wurden in Chloroform gelöst und zu einer Chloroformlösung des ACPC unter Eiskühlung getropft. Das stöchiometrische Verhältnis von Polycaprolacton zu ACPC betrug 1:1. Nach 24 Stunden wurde das entstandene Salz abfiltriert und das Polymer in Pentan ausgefällt.

Probenname	M _{NMR} (PCl) /Da	M _{n conv} (PCl) /Da	m (PCl-Diol) /g	m (ACPC) /g	Ausbeute /%
NG060709-1	1099,7	1100	4,54	1,56	60%
NG280110-1	2225,9	1660	17,5	2,63	73%
NG270110-1	3866,7	3800	30	2,46	88%
NG020210-1	6580,4	7560	60	2,89	28%
NG060709-2	5135,0	7650	10,65	0,54	25%
NG090709-1	9193,3	16400	10,49	0,19	73%
NG110210-1	12744,3	21400	80	1,99	49%

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 4,26 (s, 4 H, C1H), 4,04 (t, ³J(C3H) = 6,6 Hz, 2 H, C2H), 2,29 (t, ³J(C5H) = 7,35 Hz, 2 H, C6H), 1,72 (s, 6 H, C9H), 1,63 (m, 4 H, C3H, C5H; 8H C7H, C8H), 1,36 (m, 2 H, C4H).

Tabelle 25: Auswertung der Protonen-NMR Spektroskopie der Polycaprolactondiole. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (ϵ -Caprolacton) und $\delta = 2,29$ ppm (ACPC, C7H, C8H) bzw. $\delta = 1,72$ ppm (ACPC, C9H) wurde der Anteil an ACPC im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 2,29\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 1,72\text{ppm}$	berechnetes Verhältnis PCI:ACPC	berechnetes Verhältnis PCI:ACPC
NG060709-1	2	0,37	0,38	7,9	10,8
NG280110-1	2	0,37	0,40	7,5	10,8
NG270110-1	2	0,18	0,18	16,7	22,2
NG020210-1	2	0,11	0,10	30,0	36,4
NG060709-2	2	0,082	0,084	35,7	48,8
NG090709-1	2	0,039	0,034	50,0	66,7

GPC: die mittleren Molekulargewichte aus der Gelpermeationschromatografie werden in folgender Tabelle zusammengefasst

Tabelle 26: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Polycaprolacton-Azo-Initiatoren. Durch Vergleich mit dem Molekulargewicht der Polycaprolactondiole wurde die Anzahl der Polycaprolacton-Segmente im Produkt berechnet.

Probenname	M_n / Da	M_w / Da	PDI	M_n / Da Edukt	Polycaprolacton- Segmente
NG060709-1	31500	664000	1,5	1100	28,6
NG280110-1	15000	340000	2,2	1660	9,0
NG270110-1	21300	38300	1,8	3800	5,6
NG020210-1	51450	166500	3,2	7560	6,8
NG060709-2	14200	28700	2,0	7650	1,9
NG090709-1	28000	39400	1,4	16400	1,7
NG110210-1	52900	84070	1,6	21400	6,5

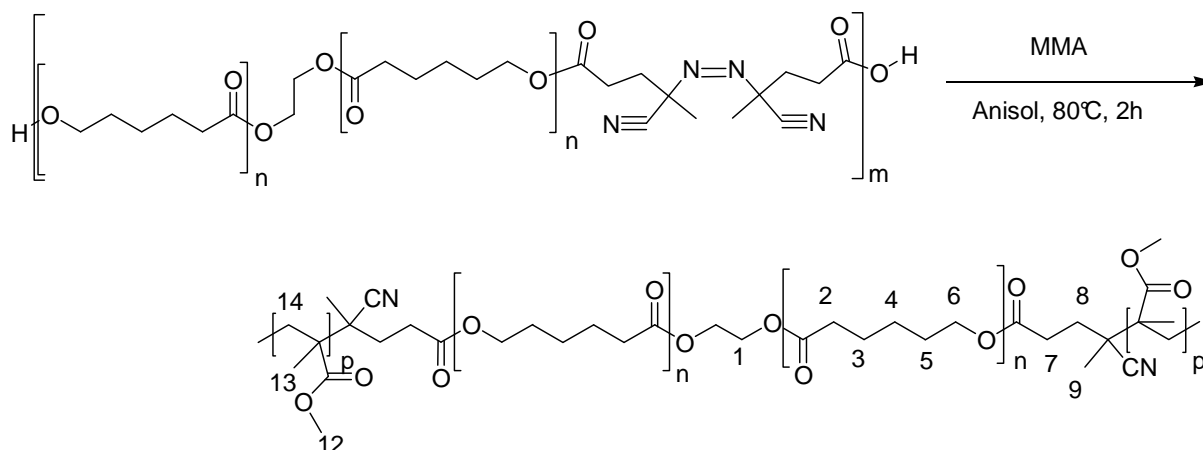
DSC: $T_{\text{zers}} = 70$ bis 170°C , Zersetzungsenthalpien dH_{zers} der jeweiligen Proben werden in der Tabelle zusammengefasst.

TGA: $T_{\text{zers}} = 100^\circ\text{C}$, der relative Gewichtsverlust der jeweiligen Proben werden in der Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 27: Zusammenfassung der thermischen Charakterisierung der Polymer-Azo-Initiatoren.

Probenname	dH_{zers} / J/g	berechneter ACPC-Anteil/ %	relativer Gewichts- verlust/ %	berechneter ACPC-Anteil/ %
NG060709-1	167,9	26,8	2,5	16,7
NG280110-1	133,7	21,3	1,8	12,0
NG270110-1	69,9	11,2	1,0	6,7
NG020210-1	45,7	7,3	0,5	3,3
NG060709-2	34,6	5,5	0,5	3,3
NG090709-1	13,9	2,2	0,0	-

9.5.3 Frei radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat mit den Polymer-Azo-Initiatoren.



Schema 34: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-initiatoren.

0,2g der Polycaprolacton-Azo-Initiators mit $M_n = 1000\text{Da}$ (0,0002 mol, 1eq) wurde in wasserfreiem Anisol (7,5 mL) gelöst. Nach Zugabe von 0,39 mL entstabilisiertem Methylmethacrylat (0,36 g, 0,0036 mol, 20eq) wurde die Reaktionslösung durch Einfrieren und Evakuieren dreimal entgast. Nach Erhitzen auf 80 °C für zwei Stunden wurde die Lösung abgekühlt, mit 5 mL Chloroform verdünnt und in Methanol ausgefällt.

Tabelle 28: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1000-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI1000MAI	$m_{\text{Initiator}}$ /g	MMA /eq	m_{MMA} /g	n_{MMA} /mol	Ausbeute /g	Ausbeute /%
NG070809-1	0,2	20	0,36	0,004	0,51	90
NG070809-2	0,2	40	0,73	0,007	0,77	83
NG070809-3	0,2	60	1,09	0,011	1,07	83
NG070809-4	0,2	100	1,82	0,018	1,86	92
NG030809-2	0,2	130	2,31	0,023	1,90	76

Tabelle 29: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1660-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI1660MAI	$m_{\text{Initiator}}$ /g	MMA /eq	m_{MMA} /g	n_{MMA} /mol	Ausbeute /g	Ausbeute /%
NG160310-4	4	8	1,93	0,019	3,47	59
NG160310-3	3	20	3,62	0,036	5,84	88
NG160310-2	2	30	3,62	0,036	5,39	96
NG160310-1	1	60	3,62	0,036	4,47	97
NG180310-2	1	100	6,03	0,060	5,93	84
NG180310-1	0,5	200	6,03	0,060	4,99	76

Tabelle 30: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI3800MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	n MMA /mol	Ausbeute /g	Ausbeute /%
NG080310-1	3	11	0,87	0,009	2,75	71
NG160210-1	3	33	2,61	0,026	4,63	83
NG180210-1	1	99	2,61	0,026	3,02	84
NG220310-2	1	150	3,95	0,039	3,78	76
NG080310-2	1	200	5,27	0,053	4,51	72
NG220310-1	0,5	400	5,27	0,053	4,21	73

Tabelle 31: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI7650-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2 h bei 80 °C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10 °C) ausgefällt.

PCI7650MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	n MMA /mol	Ausbeute /g	Ausbeute /%
NG130809-1	0,3	30	0,12	0,0012	0,44	100
NG130809-2	0,3	60	0,24	0,0024	0,49	91
NG290709-1	0,48	100	0,62	0,0062	0,95	86
NG130809-3	0,3	120	0,47	0,0047	0,61	79
NG130809-4	0,3	150	0,59	0,0059	0,53	60

Tabelle 32: Polymerisation von Methylmethacrylat, initiiert durch PCI16400-Azo-Initiator. Edukte in Anisol gelöst und 2h bei 80°C gerührt, mit Chloroform verdünnt, in Pentan (-10°C) ausgefällt.

PCI164000MAI	m _{Initiator} /g	MMA /eq	m MMA /g	n MMA /mol	Ausbeute /g	Ausbeute /%
NG180809-1	1,5	80	0,73	0,007	2,12	95
NG180809-2	1,5	130	1,19	0,012	2,17	81
NG180809-3	1,5	180	1,65	0,016	2,51	80
NG180809-4	1,5	230	2,11	0,021	2,84	79

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 4,26 (s, 4 H, C1H), 4,04 (t, ³J(C3H) = 6,6 Hz, 2 H, C2H), 3,59 (s, 3 H, C12H), 2,29 (t, ³J(C5H) = 7,35 Hz, 2 H, C6H), 1,63 (m, 4 H, C3H, C5H; 1H C14H), 1,36 (m, 2 H, C4H), 1,01; 0,85 (s, 2 H, C13H).

Tabelle 33: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1000-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralfächen bei δ = 4,03 ppm (ε-Caprolacton) und δ = 3,59 ppm (PMMA) wurde das Verhältnis PCI zu PMMA im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfäche δ = 4,05ppm	Integralfäche δ = 3,59ppm	berechneter Anteil PCI/ %
NG070809-1	2	7,88	28
NG070809-2	2	15,36	16
NG070809-3	2	25,28	11
NG070809-4	2	44,51	6
NG030809-2	2	52,82	5

Tabelle 34: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1660-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (ϵ -Caprolacton) und $\delta = 3,59$ ppm (PMMA) wurde das Verhältnis PCI zu PMMA im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,59\text{ppm}$	berechneter Anteil PCI/ %
NG160310-4	2	1,96	60
NG160310-3	2	5,38	36
NG160310-2	2	8,15	27
NG160310-1	2	15,76	16
NG180310-2	2	29,61	9
NG180310-1	2	55,2	5

Tabelle 35: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (ϵ -Caprolacton) und $\delta = 3,59$ ppm (PMMA) wurde das Verhältnis PCI zu PMMA im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,59\text{ppm}$	berechneter Anteil PCI/ %
NG080310-1	2	0,76	80
NG160210-1	2	2,87	51
NG180210-1	2	8,27	27
NG220310-2	2	16,83	15
NG080310-2	2	26,94	10
NG220310-1	2	40,27	7

Tabelle 36: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI7650-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (ϵ -Caprolacton) und $\delta = 3,59$ ppm (PMMA) wurde das Verhältnis PCI zu PMMA im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,59\text{ppm}$	berechneter Anteil PCI/ %
NG130809-1	2	1,47	67
NG130809-2	2	2,98	50
NG290709-1	2	4,05	43
NG130809-3	2	4,93	38
NG130809-4	2	4,20	42

Tabelle 37: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI16400-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03$ ppm (ϵ -Caprolacton) und $\delta = 3,59$ ppm (PMMA) wurde das Verhältnis PCI zu PMMA im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05$ ppm	Integralfläche $\delta = 3,59$ ppm	berechneter Anteil PCI/ %
NG180809-1	2	1,03	74
NG180809-2	2	1,84	62
NG180809-3	2	2,05	59
NG180809-4	2	2,55	54

GPC: die mittleren Molekulargewichte aus der Gelpermeationschromatografie werden in folgender Tabelle aufgelistet

Tabelle 38: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1000-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M_n / Da	M_w / Da	PDI
NG070809-1	15600	29000	1,8
NG070809-2	24700	39000	1,6
NG070809-3	35150	56100	1,6
NG070809-4	45400	69400	1,5
NG030809-2	55800	99100	1,8

Tabelle 39: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1660-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M_n / Da	M_w / Da	PDI
NG160310-4	15200	21200	1,4
NG160310-3	14200	21900	1,5
NG160310-2	14700	24200	1,6
NG160310-1	20500	31200	1,5
NG180310-2	29900	45200	1,5
NG180310-1	42600	67900	1,6

Tabelle 40: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M_n / Da	M_w / Da	PDI
NG080310-1	16000	24500	1,5
NG160210-1	21050	28200	1,3
NG180210-1	23000	36500	1,5
NG220310-2	35800	51400	1,4
NG080310-2	55500	78900	1,4
NG220310-1	58400	91600	1,6

Tabelle 41: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI7650-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M _n / Da	M _w / Da	PDI
NG130809-1	15700	25900	1,7
NG130809-2	20100	36500	1,8
NG290709-1	23500	38900	1,7
NG130809-3	23300	40900	1,9
NG130809-4	22200	38700	1,7

Tabelle 42: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI16400-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M _n / Da	M _w / Da	PDI
NG180809-1	29800	40700	1,4
NG180809-2	35400	55100	1,5
NG180809-3	32800	48500	1,5
NG180809-4	33400	50900	1,5

Härtebestimmung nach VICKERS:

Probenname	Anteil Polycaprolacton / %	Härte nach VICKERS / HV	Standardabweichung / HV
NG070809-1	28	14,2	2,182
NG070809-2	16	21,8	0,431
NG070809-3	3	23,9	1,790
NG070809-4	6	20,4	0,563
NG130809-1	67	7,0	0,578
NG130809-2	50	8,7	0,265
NG130809-3	39	12,0	0,596
NG130809-4	44	10,1	0,321
NG180809-1	75	7,2	0,196
NG180809-2	61	8,1	0,149
NG180809-3	64	8,1	0,203
NG180809-4	56	8,6	0,266
NG180210-1	27	12,3	0,435
NG080310-1	79	4,7	0,072
NG080310-2	10	20,5	2,414
NG160310-1	16	14,5	0,471

Transparenz bei $\lambda = 500\text{nm}$. Angegeben ist die Dicke d und die gemessene Transparenz $T(500)$ in %. Daraus wurden die absolute Transparenz $T(500)_{\text{abs}}$ und die absolute Transparenz bei einer Schichtdicke von 0,1 mm berechnet ($T(500, 0,1 \text{ mm})_{\text{abs}}$).

Tabelle 43: Bestimmung der Transparenz der Polymerproben bei $\lambda = 500 \text{ nm}$.

Probe	Anteil PCl/ %	d /mm	$T(500)/\%$	$T(500)_{\text{abs}}$	$T(500,0,1\text{mm})_{\text{abs}}$
NG070809-4	6	0,17	90,64	0,9064	0,942
NG080310-2	10	0,19	91,37	0,9137	0,954
NG070809-3	11	0,16	81,37	0,8137	0,875
NG070809-2	16	0,50	86,08	0,8608	0,970
NG180210-1	27	0,10	98,66	0,9866	0,987
NG070809-1	28	0,60	63,29	0,6329	0,927
NG130809-3	38	0,21	32,66	0,3266	0,587
NG130809-4	42	0,26	20,68	0,2068	0,545
NG130809-2	50	0,22	19,17	0,1917	0,472
NG160210-1	51	0,22	32,76	0,3276	0,602
NG180809-4	54	0,24	10,08	0,1008	0,384
NG180809-3	59	0,20	17,87	0,1787	0,423
NG180809-2	62	0,15	24,08	0,2408	0,387
NG130809-1	67	0,28	4,54	0,0454	0,331
NG180809-1	74	0,16	6,96	0,0696	0,189
NG080310-1	80	0,11	8,94	0,0894	0,111

Hydrolyse: Verlauf des Molekulargewichtes der Hydrolyse der Probe NG160310-3 (Durchgeführt als Experiment NG040510-2) und NG160210-1 (durchgeführt als NG040510-1).

Es wurden 0,5 g Polymer in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 25 mL einer 5%igen Kaliumhydroxydlösung in Methanol unter Rückfluss erhitzt. An den in Tabelle 51 angegebenen Zeitpunkten wurden je 0,9 mL der Lösung entnommen, im Vakuum getrocknet und mittels Gelpermeationschromatografie analysiert.

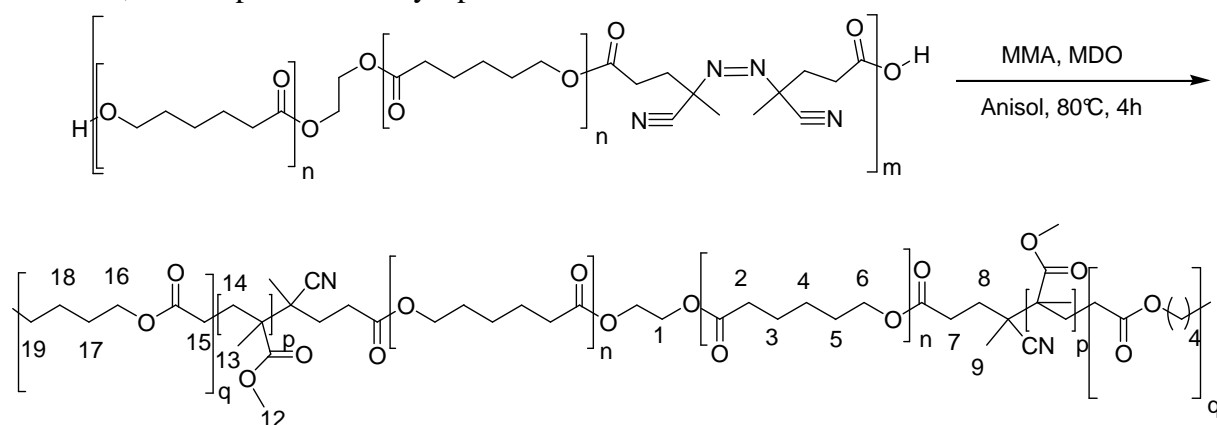
Tabelle 44: Hydrolyse des Blockcopolymers NG160210-1.

Probennamen	Zeit/ h	M_n / Da	M_w / Da	PDI
NG040510-1a	0	15000	27100	1,81
NG040510-1b	24	6700	10000	1,49
NG040510-1c	48	6600	9800	1,48
NG040510-1d	120	5600	8400	1,50
NG040510-1e	144	5500	8000	1,45

Tabelle 45: Hydrolyse des Blockcopolymers NG160310-3.

Probenname	Zeit/ h	M _n / Da	M _w / Da	PDI
NG040510-2a	0	12300	24700	2,01
NG040510-2b	24	5400	8200	1,52
NG040510-2c	48	4600	8300	1,80
NG040510-2d	120	4800	8200	1,71
NG040510-2e	144	5100	8400	1,65
NG040510-2f	168	4200	6000	1,43

9.5.4 Frei radikalische Copolymerisation von Methylmethacrylat und 2-Methylen-1,3-Dioxepan durch Polycaprolacton-Azo-Initiatoren.



Schema 35: Copolymerisation von Methylmethacrylat und 2-Methylen-1,3-dioxepan, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-initiator.

0,5 g Polycaprolacton3800-diol (0,13 mmol, 1Äq.) wurden in 5 mL wasserfreiem Anisol gelöst. Nach Zugabe von 0,26 g Methylmethacrylat (2,6 mmol, 20 Äq.) und 2,97 g 2-Methylen-1,3-dioxepan wurde die Lösung durch Einfrieren und Evakuieren dreimal entgast. Nach Erhitzen für vier Stunden bei 80°C wurde Abgekühlt und mit 15 mL Chloroform verdünnt. Das Rohpolymer wurde durch Ausfällen in 100 mL gekühltem Pentan (-20 °C) erhalten. In der nachfolgenden Tabelle sind die durchgeführten Polymerisationen aufgelistet.

Tabelle 46: Reaktionsbedingungen der Copolymerisation von MMA/MDO, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-Initiator.

PCI initiator	PCI initiator	m (MMA)	Äq. MMA	m (MDO)	Äq. MDO	Ausbeute /g	Ausbeute /%
	/g	/g		/g			
NG200410-1	0,5	0,26	20	1,20	80	0,96	49%
NG200410-2	0,5	0,66	50	0,75	50	1,06	56%
NG200410-3	0,5	1,05	80	0,30	20	1,45	78%
NG200410-4	0,5	1,32	100	1,50	100	2,09	63%
NG290410-1	0,25	0,66	100	0,75	100	1,13	68%
NG290410-2	0,25	0,66	100	0,75	100	0,87	52%

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3), δ/ppm : 4,26 (s, 4 H, C1H), 4,04 (t, $^3J(\text{C3H}) = 6,68 \text{ Hz}$, 2 H, C2H), 3,99 (m, 2 H, C16H), 3,62 (m, 3 H, C12H), 2,30 (t, $^3J(\text{C5H}) = 7,50 \text{ Hz}$, 2 H, C6H), 1,63 (m, 4 H, C3H, C5H, C17H, C19H; 1H C14H), 1,36 (m, 2 H, C4H, C18H), 1,23, 1,13, 1,05; 0,96 (s, 2 H, C13H).

Tabelle 47: Auswertung der Protonen-NMR-Spektren der Gradientcopolymere aus Methylmethacrylat und MDO, initiiert durch PCI3800-Azo-Initiator. Aus dem Vergleich der Integralflächen bei $\delta = 4,03 \text{ ppm}$ (PCI), $\delta = 3,99 \text{ ppm}$ (PMDO) und $\delta = 3,59 \text{ ppm}$ (PMMA) wurde der Anteil der jeweiligen Polymere im Produkt berechnet.

Probenname	Integralfläche $\delta = 4,05\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,99\text{ppm}$	Integralfläche $\delta = 3,59\text{ppm}$	berechneter Anteil PMMA/ %	berechneter Anteil PMDO/ %
NG200410-1	2	0,74	2,29	36	12
NG200410-2	2	0,84	5,34	56	9
NG200410-3	2	0,52	9,11	71	4
NG200410-4	2	1,73	11,06	68	10
NG290410-1	2	1,70	8,98	62	12
NG290410-2	2	1,60	9,00	63	11

Eine Bestimmung des PMDO-Anteils über Vergleich der Signale bei $\delta = 4,26 \text{ ppm}$ (Ethylenglykol) und der Summe der Signale bei $\delta = 4,03 \text{ ppm}$ (PCI) und $\delta = 3,99\text{ppm}$ (PMDO) bestätigte das Ergebnis im Rahmen der Messgenauigkeit.

GPC: die mittleren Molekulargewichte aus der Gelpermeationschromatografie werden in folgender Tabelle aufgelistet.

Tabelle 48: Auswertung der Gelpermeationschromatografie der Blockcopolymere aus Methylmethacrylat, initiiert durch PCI1000-Azo-Initiator. Gemessen in Tetrahydrofuran, Fluss 0,8 mL/min. Auftrennung erfolgte an 2 PSS SDV linear Trennsäulen. Konventionelle Kalibration erfolgte gegen engverteilte Polystyrolstandards.

Probenname	M_n / Da	M_w / Da	PDI
NG200410-1	22100	44800	2
NG200410-2	34100	69700	2
NG200410-3	29300	54100	1,9
NG200410-4	47800	107600	2,3
NG290410-1	45000	120000	2,6
NG290410-2	33000	79000	2,4

Transparenz bei $\lambda = 500\text{nm}$. Angegeben ist die Dicke d und die gemessene Transparenz $T(500)$ in %. Daraus wurden die absolute Transparenz $T(500)_{\text{abs}}$ und die absolute Transparenz bei einer Schichtdicke von 0,1 mm berechnet ($T(500, 0,1 \text{ mm})_{\text{abs}}$).

Tabelle 49: Bestimmung der Transparenz der Polymerfilme durch UV-Vis-Spektroskopie.

Probe	Anteil PCI/ %	d /mm	T(500)/ %	T (500) _{abs}	T(500,0,1mm) _{abs}
NG200410-1	47	0,085	29,86	0,2986	0,241
NG200410-2	31	0,22	45,18	0,4518	0,697
NG200410-3	23	0,15	93,04	0,9304	0,953
NG200410-4	18	0,12	90,68	0,9068	0,922
NG290410-1	21	0,16	82,87	0,8287	0,889
NG290410-2	21	0,4	77,43	0,7743	0,938

DSC: Die Glasübergangstemperaturen T_g der Polymerproben werden in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 50: Glasübergangstemperaturen der Polymerproben.

Probe	Anteil PMMA/ %	Anteil PMDO/ %	Anteil PCI/ %	T_g / °C
NG200410-1	36	12	47	-32,6
NG200410-2	56	9	31	-9,8
NG200410-3	71	4	23	43,2
NG200410-4	68	10	17	10,3
NG290410-1	62	12	21	2,35
NG290410-2	63	11	21	7,32

Hydrolyse: Verlauf des Molekulargewichtes der Hydrolyse der Probe NG200410-2 (Durchgeführt als Experiment NG040510-3).

Es wurden 0,5 g Polymer in 20 mL Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 25 mL einer 5%igen Kaliumhydroxydlösung in Methanol unter Rückfluss erhitzt. An den in Tabelle 51 angegebenen Zeitpunkten wurden je 0,9 mL der Lösung entnommen, im Vakuum getrocknet und mittels Gelpermeationschromatografie analysiert.

Tabelle 51: Ergebnis der Gelpermeationschromatografie nach Hydrolyse des Gradientcopolymers.

Probenname	Zeit/ h	M _n / Da	M _w / Da	PDI
NG040510-3a	0	39400	99300	2,5
NG040510-3b	24	4310	8760	2,0
NG040510-3c	48	690	1050	1,5
NG040510-3d	120	640	900	1,4
NG040510-3e	144	700	940	1,3
NG040510-3f	168	590	700	1,3

Tabelle 52: Ergebnis der Oligomer-Gelpermeationschromatografie Hydrolyse der Gradientcopolymere.

Probenname	M _n / Da	M _w / Da	PDI
NG200410-2	680	880	1,3
NG200410-4	700	1080	1,5

9.5.5 Miniemulsionspolymerisation mit Polymer-Azo-Initiatoren

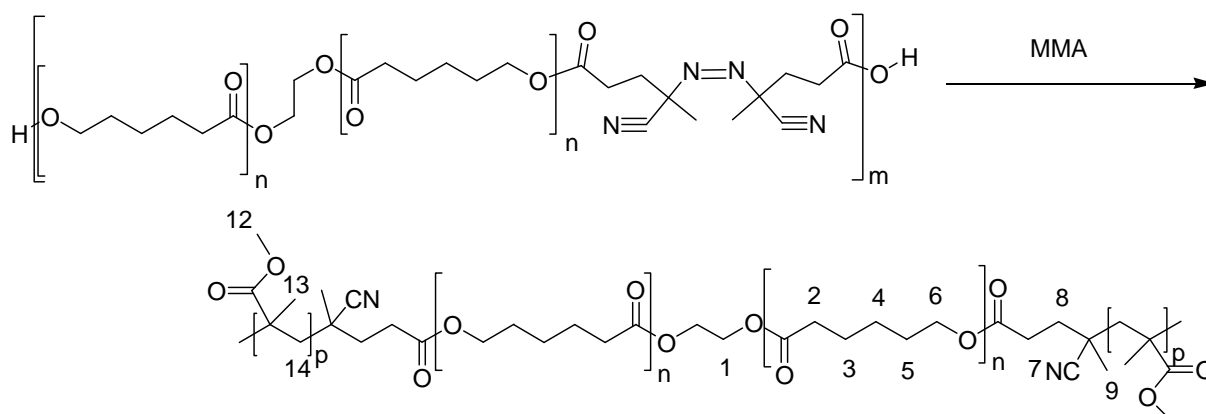


Abbildung 89: Struktur der Blockcopolymer bei der Miniemulsionspolymerisation von MMA, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-Initiatoren.

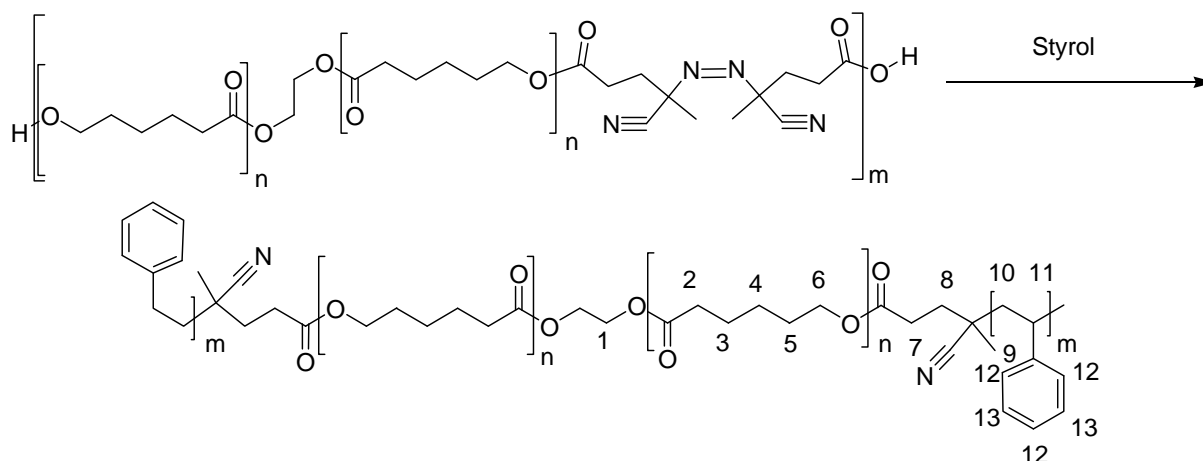


Abbildung 90: Struktur der Blockcopolymer bei der Miniemulsionspolymerisation von Styrol, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-Initiatoren.

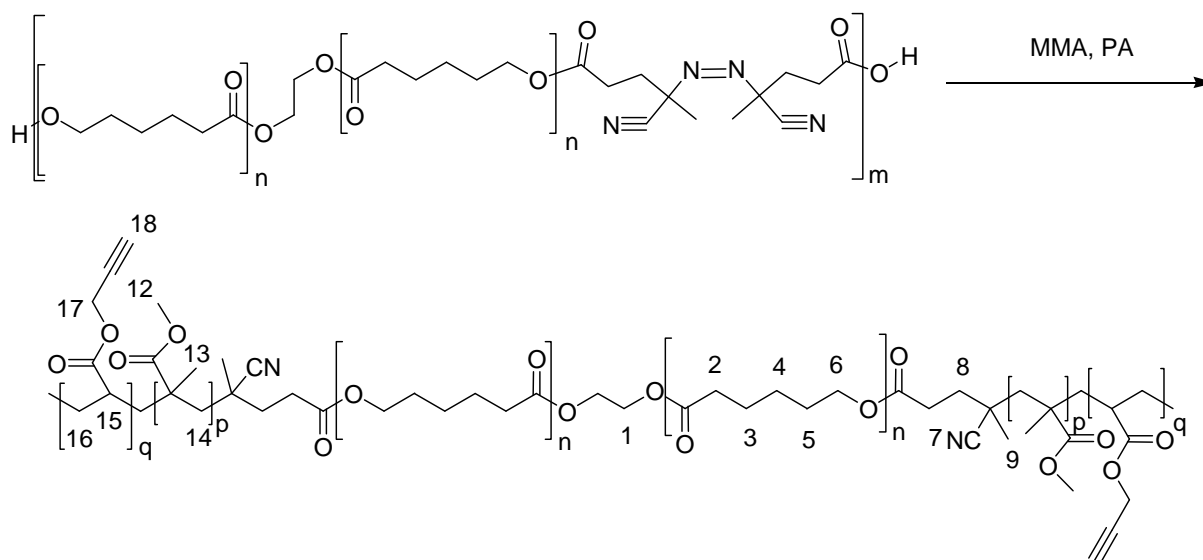


Abbildung 91: Struktur der Blockcopolymer bei der Miniemulsionspolymerisation von MMA und PA, initiiert durch Polycaprolacton-Azo-Initiatoren.

Der in angegebene Polymer-Azo-Initiator ($c_{\text{Azo}} = 0,0001 \text{ mol/L}$) wurde unter Schutzgasbedingungen im entsprechenden Monomer gelöst. Dazu wurde eine Lösung von Cetyl-trimethylammoniumbromid (CTAB, 0,087g, 0,02 mol/L) in entgastem Wasser gegeben. Durch Einsatz einer *Bandelin electronic Sonopuls* Ultraschallquelle bei einer Leistung von 30W für eine Minute wurde die Monomerlösung dispergiert. Anschließend erfolgte die Polymerisation bei 80°C für zwei Stunden. Nach Abkühlen wurde die erhaltene Suspension charakterisiert. Für die Aufnahmen der NMR-Spektren wurde die Dispersion durch Zugabe von Methanol ausgefällt, das Polymer abfiltriert und durch Auflösen in Tetrahydrofuran und ausfällen in Methanol gereinigt. Die Bestimmung der Feststoffgehalte erfolgte durch thermogravimetrische Analyse von ca. 0,3 mg der Dispersion.

Tabelle 53: Miniemulsionspolymerisation mit Polymer-Azo-Initiatoren. 0.42g Polymer Azo Initiator wurde im Monomer gelöst, danach Zugabe von 12mL entgastem Wasser (0.02mol/L CTAB enthalten). Dispergieren mit Ultraschall für eine Minute bei 30W, Reaktion zwei Stunden bei 80°C, a) 0.84g Polymer Azo Initiator. 1.: PCI1660-Azo-Initiator; 2.-9.: PCI3800-Azo-Initiator. In allen Durchgängen beträgt der theoretische Feststoffanteil 22%.

Nr.	M ₁	m _{monomer 1} /g	M ₂	m _{monomer 2} /g	PCI-anteil /%	Feststoffanteil /%	Durchmesser /nm (σ /nm)
1.	Styrol	3,0	-	-	11,3	19,4	86 (10.3)
2.	Styrol	3,0	-	-	11,3	22,5	137 (28.3)
3.	Styrol	1,5	-	-	20,4	15,5	75 (7.7)
4.	Styrol	0,75	-	-	50,5	n.b.	n.b.
5.	MMA	3,0	-	-	10,9	22,0	86 (35.3)
6.	MMA	1,5	-	-	19,7	10,2	45 (11.2)
7.	MMA	2	PA	1	10,8	12,0	235 (169.6)
8.	MMA	2.5	PA	0.5	10,9	11.5	200 (108.8)
9.	MMA	2.5	PA	0.5	10,9	n.b.	242 (154.5)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), δ/ppm: 4,26 (s, 4 H, C1H), 4,04 (t, ³J(C3H) = 6,6 Hz, 2 H, C2H), 3,59 (s, 3 H, C12H), 2,29 (t, ³J(C5H) = 7,35 Hz, 2 H, C6H), 1,63 (m, 4 H, C3H, C5H; 1H C14H), 1,36 (m, 2 H, C4H), 1,01; 0,85 (s, 2 H, C13H).

In den Spektren der PMMA-b-PCI-b-PMMA Blockcopolymeren werden die Signale der Methoxyprotonen Nr. 12 bei δ = 3,59ppm und das Signal Nr. 6 bei δ = 4,05ppm für Polycaprolacton verwendet. Bei der Auswertung der Spektren der PS-b-PCI-b-PS Blockcopolymeren werden die Signale der aromatischen Protonen Nr. 13 bei δ = 6,52ppm und das Signal Nr. 6 bei δ = 4,05ppm für Polycaprolacton verwendet. Die ermittelten Anteile an Polycaprolacton und Polystyrol bzw. Polymethacrylat werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 54: Zusammensetzung der Copolymere aus der Miniemulsionspolymerisation von Methylmethacrylat bzw. Styrol mit Polymer-Azo-Initiatoren. Ausgewertet wurden die Integrale der Signale im Protonen-NMR-Spektren für PCI (δ = 4.05ppm, CH₂O, 2H, C2H), PMMA (δ = 3.46ppm, CH₃O, 3H, C12H) und PS (δ = 6,52ppm, C_{aro}H, 2H, C12H).

Nr.	Initiator	Monomer	PCI-anteil (theoretisch) /%	PCI-anteil (gemessen) /%
1.	PCI1660MAI	Styrol	11.3	5,9
2.	PCI3800MAI	Styrol	11.3	5,0
3.	PCI3800MAI	Styrol	20.4	2,7
4.	PCI3800MAIa)	Styrol	50.5	n.d
5.	PCI3800MAI	MMA	10.9	4,1
6.	PCI3800MAI	MMA	19.7	4,5

Tabelle 55: Zusammensetzung der Copolymere aus der Miniemulsionspolymerisation von Methylmethacrylat und Propargylacrylat mit Polymer-Azo-Initiatoren. Ausgewertet wurden die Integrale der Signale im Protonen-NMR-Spektren für PCl ($\delta = 4.05\text{ppm}$, CH_2O , 2H, C2H), PMMA ($\delta = 3.46\text{ppm}$, CH_3O , 3H, C12H) und PPA ($\delta = 4.60\text{ppm}$, $\text{C}\equiv\text{CH}$, 1H, C18H).

Nr.	M ₁	m _{monomer} /g	M ₂	m _{monomer} /g	Anteil PCl/ %	Anteil MMA/ %	Anteil PPA/ %
7.	MMA	2	PA	1	64%	24%	12%
8.	MMA	2.5	PA	0.5	75%	20%	5%
9.	MMA	2.5	PA	0.5	n.b.	n.b.	n.b.

10 Literaturverzeichnis

- [1] M. K. Georges, G. K. Hamer, N. A. Listigovers, *Macromolecules* **1998**, *31*, 9087.
- [2] T. Hoffmann, D. Pospiech, L. Häußler, A. John, P. Friedel, H. Komber, D. Voigt, P. Werner, V. Altstädt, *High Performance Polymers* **2004**, *16*, 3-20.
- [3] K. Sugiyama, T. Oie, A. El-Magd, A. Hirao, *Macromolecules* **2010**, *43*, 1403-1410.
- [4] X. Yu, T. Shi, G. Zhang, L. An, *Polymer* **2006**, *47*, 1538-1546.
- [5] V. I. Eliseeva, *Acta Polymerica* **1981**, *32*, 355-367.
- [6] L. Feng, H. Fang, S. Zhou, L. Wu, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 1575-1583.
- [7] P. Ping, W. Wang, X. Chen, X. Jing, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 587-592.
- [8] A. UEDA, S. NAGAI, *Journal of Polymer Science (A) Polymer Chemistry* **1987**, *25*, 3495.
- [9] H. Wickel, S. Agarwal, A. Greiner, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2397-2403.
- [10] H. Fischer, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3581-3610.
- [11] W. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [12] C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro, R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5809-5831.
- [13] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661-3688.
- [14] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical Reviews* **2001**, 3689-3745
- [15] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921-2990.
- [16] W. Tang, T. Fukuda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4332-4337.
- [17] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 6331-6344.
- [18] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 365-375.
- [19] T. Arita, M. Buback, O. Janssen, P. Vana, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1376-1381.
- [20] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, *33*, 689-695.
- [21] M. MÖLLER, R. KÄNGE, J. L. HEDRICK, *Journal of Polymer Science (A) Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 2067-2074.
- [22] S. Agarwal, X. Xie, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3545-3549.
- [23] A. Takasu, M. Oshimura, T. Hirabayashi, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 2300-2304.
- [24] M. Oshimura, A. Takasu, K. Nagata, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3086-3091.
- [25] W. Massa, S. Agarwal, N. Grabe, K. Dehnicke, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2009**, *635*, 1910-1914.
- [26] J. M. O'Reilly, H. E. Bair, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1982**, *15*, 1083-1088.
- [27] K. Buchholz, *Plexiglas®. Werkstoff in Architektur und Design*, Wienand, Köln, **2007**.
- [28] R. Kölbels, U. Boenick, *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery* **1972**, *73*, 89-98.
- [29] M. Amon, R. Menapace, U. Radax, H. Freyler, *Spektrum der Augenheilkunde* **1995**, *9*, 30-35.
- [30] C. Sinkel, A. Greiner, S. Agarwal, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3460-3467.
- [31] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie* **1955**, *67*, 541.
- [32] E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perin, J. G. Patton, E. G. Williams, (Ed.: I. C. I. Ltd.), **1936**.
- [33] H. VOLKER, FRANZ-JOLSWEI, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1970**, *12*, 43-57.

- [34] A. F. Koichi Hasebe, Takashi Nozaki, Koichi Miyamoto, *Macromolecular Symposium* **2007**, 260, 161-164.
- [35] R. K. S. Bartels, S. Nagel, *Lexikon der Chemie: in drei Bänden*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1999**.
- [36] M. J. Jenkins, K. L. Harrison, *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, 17, 474-478.
- [37] H.-L. Chen, L.-J. Li, W.-C. Ou-Yang, J. C. Hwang, W.-Y. Wong, *Macromolecules* **1997**, 30, 1718-1722.
- [38] J. N. Hoskins, S. M. Grayson, *Macromolecules* **2009**, 42, 6406-6413.
- [39] C. X. F. Lam, S. H. Teoh, D. W. Hutmacher, *Polymer International* **2007**, 56, 718-728.
- [40] N. Buchner, *Verpackung von Lebensmitteln*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
- [41] M. Beck-Broichsitter, E. Rytting, T. Lehardt, X. Wang, T. Kissel, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2010**, 41, 244-253.
- [42] S. L. Bechara, A. Judson, K. C. Popat, *Biomaterials* **2010**, 31, 3492-3501.
- [43] S. Agarwal, C. Speyerer, *Polymer* **2010**, 51, 1024-1032.
- [44] S. Agarwal, L. Ren, *Macromolecules* **2009**, 42, 1574-1579.
- [45] L. Ren, S. Agarwal, *Macromolecular chemistry and physics* **2007**, 208, 245-253.
- [46] S. Agarwal, *Polymer Chemistry* **2010**, 1, 953-964.
- [47] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, 33, 243-245.
- [48] K. Bian, M. F. Cunningham, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 414-426.
- [49] S. Kobatake, H. J. Harwood, R. P. Quirk, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1998**, 31.
- [50] X. Deng, Z. Zhu, C. Xiong, L. Zhang, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1997**, 35, 703-708.
- [51] D. Mecerreyes, G. Moineau, P. Dubois, R. Jerome, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, E. E. Malmstrom, M. Trollsas, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1274-1276.
- [52] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, 38, 4139-4146.
- [53] T.-L. Yu, B.-H. Huang, W.-C. Hung, C.-C. Lin, T.-C. Wang, R.-M. Ho, *Polymer* **2007**, 48, 4401-4411.
- [54] M. Schappacher, N. Fur, S. M. Guillaume, *Macromolecules* **2007**, 40, 8887-8896.
- [55] M. Hales, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, M. H. Stenzel, *Langmuir* **2004**, 20, 10809-10817.
- [56] Q. Zhang, E. E. Remsen, K. L. Wooley, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 3642-3651.
- [57] S. B. Darling, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 1152-1204.
- [58] A. P. Dove, *Chemical Communications* **2008**, 6446-6470.
- [59] E. Buzdugan, P. Ghioca, N. Stribeck, E. J. Beckman, S. Serban, *Macromolecular Materials and Engineering* **2001**, 286, 497-505.
- [60] R. Walz, B. Bomer, W. Heitz, *Die Makromolekulare Chemie* **1977**, 178, 2527-2534.
- [61] C. Oppenheimer, W. Heitz, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1981**, 98, 167-184.
- [62] P. S. Anand, H. G. Stahlb, W. Heitz, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1982**, 183, 1685-1700.
- [63] A. UEDA, S. NAGAI, *Journal of Polymer science* **1983**, 22, 1783-1787.
- [64] H. Wakai, T. Shinno, T. Yamauchi, N. Tsubokawa, *Polymer* **2007**, 48, 1972-1980.
- [65] T. O. Ahn, J. H. Kim, J. C. Lee, H. M. Jeong, J.-Y. Park, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* **1993**, 31.

- [66] D. Kul, S. S. Yılmaz, T. Öztürk, A. Usta, M. Mısı, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 348-357.
- [67] S. Denizligil, A. Baskan, Y. Yagci, *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, *16*, 387-391.
- [68] H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helvetica Chimica Acta* **1959**, *42*, 1653-1658.
- [69] H. Wickel, S. Agarwal, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6152-6159.
- [70] S. Eve, J. Mohr, *Procedia Engineering* **2009**, *1*, 237-240.
- [71] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook Fourth Edition*, John Wiley Sons, Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [72] M. F. Koenig, S. J. Huang, *Polymer* **1995**, *39*, 1877-1882.
- [73] H. Stutz, K.-H. Illers, J. Mertes, *Journal of Polymer Science - Polymer Physics* **2003**, *28*, 1483-1498.
- [74] M. F. Koenig, S. J. Huang, *Polymer* **1995**, *36*, 1877-1882.
- [75] S. Krimm, A. V. Tobolsky, *Textile Research Journal* **1951**, *21*, 805-822.
- [76] S. Jin, K. E. Gonsalves, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3104-3106.
- [77] E. Yoshida, *Colloid and Polymer Science* **2008**, *286*, 351-355.
- [78] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2679-2683.
- [79] H. Kolb, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
- [80] C. Badarau, Z. Y. Wang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6959-6961.

11 Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am Institut für Physikalische Chemie, Kernchemie und Makromolekulare Chemie im Zeitraum von Januar 2008 bis November 2010 im Arbeitskreis PD Dr. Seema Agarwal.

An dieser Stelle sei all jenen gedankt, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Dr. Seema Agarwal danke ich herzlich für die Überlassung des interessanten Themas. Ebenso danke ich Prof. Dr. Greiner und Dr. Seema Agarwal für die freundlichen Betreuung und die intensiven wissenschaftlichen Gespräche, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Laborkollegen Stefan Bokern danke ich für das freundliche Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft.

Judith Hehl und Martina Gerlach danke ich für die Unterstützung bei den TGA und DSC-Messungen. Uwe Justus, Stefan Bokern und Johann Otto danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen. Marco Gensheimer und Christian Brandl danke ich für die Unterstützung bei der Infrarotspektroskopie. Michael Hellwig danke ich für die Einweisung am Elektronenmikroskop und für die Hilfestellungen bei der Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Frau Edith Schmidt danke ich für die unersetzliche Unterstützung bei Bestellungen, Personalfragen und Vielem mehr.

Den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt danke ich für die schnelle und kreative Lösung verschiedenster praktischer Probleme.

Anna Katharina Bier, Jan Seuring, Stefan Bokern, Katharina Gries, Christian Knierim, Ilka Paulus und Günther Staudigel danke ich für das Korrekturlesen der Arbeit.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern Martina und Rainer Grabe, meinen Großeltern und Urgroßeltern sowie meiner Freundin Katharina Seyffarth für die Geduld und Unterstützung während des gesamten Studiums.